

## ESTIMATIVA DA INCERTEZA NA DETERMINAÇÃO DA ÁREA DO FOTOPICO GAMA 186 KEV EM ESPECTROS DE URÂNIO COM ALTA RESOLUÇÃO

Fábio Cordeiro Dias

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Nuclear, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Nuclear.

Orientador: Ricardo Tadeu Lopes

Rio de Janeiro

Março de 2017

ESTIMATIVA DA INCERTEZA NA DETERMINAÇÃO DA ÁREA DO FOTOPICO  
GAMA 186 KEV EM ESPECTROS DE URÂNIO COM ALTA RESOLUÇÃO

Fábio Cordeiro Dias

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA NUCLEAR.

Examinada por:

---

Prof. Ricardo Tadeu Lopes, D.Sc.

---

Prof. Ademir Xavier da Silva, D.Sc.

---

Dra. Olga Yajgunovitch Mafra Guidicini, Ph.D.

---

Prof. José Guilherme Pereira Peixoto, D.Sc.

---

Prof. José Ubiratan Delgado, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2017

Dias, Fábio Cordeiro

Estimativa da Incerteza na Determinação da Área do Fotopico Gama 186 keV em Espectros de Urânio com Alta Resolução / Fábio Cordeiro Dias – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XII, 66 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Ricardo Tadeu Lopes

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Nuclear, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 53-58.

1. Incerteza. 2. Enriquecimento de urânio. 3. Espectrometria Gama. 4. Salvaguardas Nucleares. I. Lopes, Ricardo Tadeu. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Nuclear. III. Título

*À minha esposa Patrícia, meus pais  
Lauriano (in memorian) e Georgete.*

# AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo que sou, pela família que tenho e por mais essa conquista.

À minha esposa Patrícia, pelo incentivo constante para eu iniciasse o Doutorado. Agora já está tentando me convencer a fazer pós Doutorado! Te amo eternamente!

Aos meus familiares, Lauriano (pai), Georgete (mãe), Mariângela (irmã), Felipe (sobrinho) e Gabriel (quase filho). Amo vocês incondicionalmente!

À Comissão Nacional de Energia Nuclear, por me proporcionar uma carreira profissional da qual me orgulho.

Aos colegas do Laboratório de Salvaguardas, incluindo os que já se afastaram, pela amizade, troca de experiências, momentos alegres e apoio incondicional.

Aos colegas da Coordenação de Salvaguardas e Proteção Física, pela confiança e apoio constante para que eu possa executar meu trabalho com tranquilidade.

Aos colegas da ABACC, pelo respeito com que me sempre me trataram e diversas oportunidades de crescimento profissional que me proporcionaram.

À COPPE/UFRJ, por toda a minha formação acadêmica, e ao Prof. Ricardo Tadeu, pelo orientação em todos os momentos que precisei.

À Dra. Olga, pelos ensinamentos técnicos de alto nível, confiança no meu trabalho, muitos cursos organizados, inspeções realizadas, detetores calibrados e medidas feitas.

Aos colegas do IRD, grandes professores e pesquisadores José Guilherme e José Ubiratan, pelas dicas úteis, a disponibilidade em ajudar e o bom humor de sempre.

Aos membros da banca, por terem aceitado o convite e fornecido comentários de alto nível.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

## ESTIMATIVA DA INCERTEZA NA DETERMINAÇÃO DA ÁREA DO FOTOPICO GAMA 186 KEV EM ESPECTROS DE URÂNIO COM ALTA RESOLUÇÃO

Fábio Cordeiro Dias

Março/2017

Orientador: Ricardo Tadeu Lopes

Programa: Engenharia Nuclear

Medidas não destrutivas de enriquecimento de urânio por espectrometria gama são largamente utilizadas em instalações, laboratórios e outras instituições com o propósito de quantificar e controlar inventários de  $^{235}\text{U}$  processados e/ou estocados. Em salvaguardas nucleares essa técnica é de grande utilidade, dada a importância estratégica desse isótopo de urânio e as vantagens inerentes às medidas não destrutivas como ferramenta de obtenção rápida de resultados. A determinação do enriquecimento depende fundamentalmente da quantificação da área de fotopicos gama provenientes do decaimento do urânio, em especial o de energia 185,7 keV. A estimativa da incerteza associada à área é, portanto, fundamental para obtenção de resultados de enriquecimento confiáveis. Os métodos empregados para determinação de áreas de fotopicos são bem conhecidos e foram testados experimentalmente no que diz respeito à estimativa da incerteza. Constatou-se que existem limitações importantes, principalmente relacionadas a correlações significativas entre grandezas que fazem parte das formulações matemáticas dos métodos avaliados. Tais correlações devem ser quantificadas para que a incerteza seja adequadamente estimada, caso contrário o processo de avaliação e aceitação do resultado de medição pode ficar seriamente comprometido. A escolha do método de análise mais adequado a uma determinada aplicação deve levar em conta esse efeito.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

UNCERTAINTY ESTIMATION ON THE  $^{235}\text{U}$  186 KEV PEAK AREA  
DETERMINATION BY HIGH RESOLUTION GAMMA SPECTROMETRY

Fábio Cordeiro Dias

March/2017

Advisor: Ricardo Tadeu Lopes

Department: Nuclear Engineering

Non-destructive uranium enrichment determination by gamma-ray spectrometry is widely used at nuclear facilities, laboratories and other institutions as a tool to quantify and control processed and/or stored  $^{235}\text{U}$  inventories. In nuclear safeguards, this technique is very useful, since  $^{235}\text{U}$  has a high strategic value and non-destructive techniques have the capability to provide measurement results in a quick way. The enrichment determination depends primarily on the quantification of areas of gamma-rays emitted by uranium, in particular the 185.7 keV peak from  $^{235}\text{U}$ . As a result, the estimation of the uncertainty associated with the peak area is critical for achieving reliable enrichment results. The main methods for peak area determination were experimentally tested in regards to uncertainty estimation. It was observed they are subject to significant correlations between input quantities. For achieving adequate estimates, the user must assure that correlations are properly quantified; otherwise the process of evaluating and accepting measurement results may be seriously compromised. The selection of the most adequate measurement method for a specific application must take that fact into consideration.

# ÍNDICE

<b>Resumo</b>	<b>vi</b>
<b>Abstract</b>	<b>vii</b>
<b>1 - INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>9</b>
<b>3 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	<b>14</b>
3.1 Medição do enriquecimento de $^{235}\text{U}$ por espectrometria gama	14
3.2 Estimativa da incerteza associada a uma grandeza	17
3.3 Análise quantitativa do fotopico 185,7 keV	19
3.3.1 Determinação da radiação de fundo	19
3.3.2 Determinação da área líquida	23
3.3.3 Uso de resíduos para estimar incerteza	26
<b>4 – MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>28</b>
4.1 Sistema de medição	28
4.2 Padrões de urânio	30
4.3 Procedimentos experimentais	31
<b>5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>33</b>
5.1 Radiação de fundo	33
5.2 Área total sob o fotopico	35
5.3 Área líquida sob o fotopico	40
5.4 Uso de resíduos para estimar a incerteza	46
<b>6 – CONCLUSÕES</b>	<b>50</b>
<b>7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>53</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>59</b>



# LISTA DE FIGURAS

**Figura 3.1** – Espectro típico de uma amostra de urânio de baixo enriquecimento para energias até 300 keV. Observa-se facilmente a proeminência do fotopico 185,7 keV.

**Figura 3.2** – Determinação da radiação de fundo com base na área de um trapézio sob o fotopico. A escala vertical foi expandida para melhor visualização da base do fotopico.

**Figura 3.3** – Perfil típico da radiação de fundo pelo método desenvolvido por GUNNINK (1978). A escala vertical foi expandida para melhor visualização da base do fotopico.

**Figura 4.1** – Exemplos de fotopico 185,7 keV obtidos experimentalmente: à esquerda num espectro com 4K canais e à direita com 8K canais. Em ambos se identifica a presença do fotopico de 182,6 keV, porém bem separado do 185,7 keV.

**Figura 4.2** – Arranjo experimental para coleta de espectros. À esquerda pode ser visto um padrão em contato com o colimador do detector e deitada sobre um suporte de altura ajustável.

**Figura 5.1** – Coeficientes de correlação entre as áreas totais do fotopico à esquerda e à direita do centroide.

**Figura 5.2** – Coeficientes de correlação entre as áreas totais do fotopico à esquerda e à direita do centroide para séries de espectros com 4K canais.

**Figura 5.3** – Coeficientes de correlação entre as áreas totais do fotopico à esquerda e à direita do centroide para séries de espectros com 8K canais.

**Figura 5.4 – Comparação entre a variância experimental (curva irregular) e a previsão do modelo de Poisson (curva regular) como estimativas da variância das contagens por canal. O caso à esquerda, que corresponde ao padrão de maior enriquecimento, apresenta maior discrepância quanto ao modelo de Poisson. As escalas verticais estão ajustadas para melhor comparação visual entre os dois casos.**

**Figura 5.5 - Razão entre a incerteza estimada e a observada para a área líquida em espectros com 4K canais pelo método de integração direta. As barras de erro são muito pequenas para visualização.**

**Figura 5.6 – Razão entre a incerteza estimada e a observada para a área líquida em espectros com 8K canais pelo método de integração direta. As barras de erro são muito pequenas para visualização.**

**Figura 5.7 – Razão entre a incerteza estimada e a observada para a área líquida em espectros com 4K canais pelo método de ajuste da curva Gaussiana por mínimos quadrados.**

**Figura 5.8 – Razão entre a incerteza estimada e a observada para a área líquida em espectros com 8K canais pelo método de ajuste da curva Gaussiana por mínimos quadrados.**

**Figura 5.9 – Razão entre a incerteza estimada através de resíduos e o desvio padrão da área sob a curva Gaussiana para espectros com 4K canais.**

**Figura 5.10 – Razão entre a incerteza total estimada e o desvio padrão da área sob a curva Gaussiana para espectros com 4K canais.**

**Figura 5.11 – Razão entre a incerteza estimada através de resíduos e o desvio padrão da área sob a curva Gaussiana para espectros com 8K canais.**

**Figura 5.12 – Razão entre a incerteza total estimada e o desvio padrão da área sob a curva Gaussiana para espectros com 8K canais.**

# LISTA DE TABELAS

**Tabela 3.1 – Energia (keV) dos principais raios gama emitidos pelos isótopos de urânio e respectivas probabilidades de emissão por decaimento.**

**Tabela 4.1 – Parâmetros de ajuste do sistema de medição.**

**Tabela 4.2 – Valores certificados de enriquecimento do conjunto de padrões SRM-969.**

**Tabela 5.1 – Valores de média e desvio padrão para a radiação de fundo, para cada série de medições coletadas com espectros de 4K canais. O número entre parêntesis é a diferença percentual relativa entre a média das incertezas estimadas e o desvio padrão. Em cada série, os resultados obtidos pelo método de integração direta estão sobre os obtidos pelo método de Gunnink.**

**Tabela 5.2 – Valores de média e desvio padrão para a radiação de fundo, para cada série de medições coletadas com espectros de 8K canais. O número entre parêntesis é a diferença percentual relativa entre a média das incertezas estimadas e o desvio padrão. Em cada série, os resultados obtidos pelo método de integração direta estão sobre os obtidos pelo método de Gunnink.**

**Tabela 5.3 – Valores de média e desvio padrão para a área total no fotopico, para cada série de medições coletadas com espectros de 4K canais. O número entre parêntesis é a diferença percentual relativa entre a média das incertezas estimadas e o desvio padrão.**

**Tabela 5.4 – Valores de média e desvio padrão da área total no fotopico, para cada série de medições coletadas com espectros de 8K canais. O número entre parêntesis é a diferença percentual relativa entre a média das incertezas estimadas e o desvio padrão.**

**Tabela 5.5 – Valores de média e desvio padrão da área líquida pelo método de integração direta para séries de medições coletadas com espectros de 4K canais. O valor entre parêntesis é a diferença percentual relativa entre a média das incertezas estimadas e o desvio padrão.**

**Tabela 5.6 – Valores de média e desvio padrão da área líquida pelo método de integração direta para séries de medições coletadas com espectros de 8K canais. O valor entre parêntesis é a diferença percentual relativa entre a média das incertezas estimadas e o desvio padrão.**

**Tabela 5.7 – Média e desvio padrão da área líquida pelo método de mínimos quadrados para séries de medições coletadas com espectros de 4K canais. O número entre parêntesis é a diferença relativa entre a média das incertezas estimadas e o desvio padrão.**

**Tabela 5.8 – Média e desvio padrão da área líquida pelo método de mínimos quadrados para séries de medições coletadas com espectros de 8K canais. O número entre parêntesis é a diferença relativa entre a média das incertezas estimadas e o desvio padrão.**

**Tabela 5.9 – Diferença (%) entre a incerteza estimada através de resíduos e o correspondente desvio padrão da área sob a curva Gaussiana. Os valores entre parêntesis correspondem à diferença entre a incerteza total e o mesmo desvio padrão. Resultados para espectros com 8K canais estão abaixo dos obtidos com 4K canais.**

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

O urânio é um elemento químico radioativo que, na sua forma natural, é constituído pelos isótopos  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$ , com frações de massa de 99,284 %, 0,711 % e 0,0055 %, respectivamente. Dentre estes isótopos, o  $^{235}\text{U}$  é o único classificado como físsil, ou seja, tem alta probabilidade de sofrer a fissão nuclear quando bombardeado por nêutrons de baixa energia e consegue sustentar uma reação de fissão em cadeia. Como a fissão nuclear libera uma grande quantidade de energia, quanto maior a fração de  $^{235}\text{U}$  em um determinado composto de urânio maior será sua capacidade de geração de energia. Alguns processos industriais permitem “enriquecer” o urânio, ou seja, aumentar a fração do isótopo  $^{235}\text{U}$ . Entretanto, se esta fração atinge patamares muito elevados, por exemplo, 98 %, este urânio “altamente enriquecido” pode ser usado na fabricação de artefatos nucleares explosivos como a primeira bomba atômica lançada pelos Estados Unidos sobre a cidade japonesa de Hiroshima em 6 de agosto de 1945, três dias antes do lançamento da segunda bomba atômica que explodiu sobre a cidade de Nagasaki, esta última fabricada com outro elemento químico radioativo, o plutônio. Logo em seguida as tropas japonesas renderam-se, decretando o fim da segunda guerra mundial. Por conta dessa aplicação bélica de alto poder de destruição, tanto o urânio quanto o plutônio passaram a ter significativo valor estratégico e militar. Deve-se ressaltar, entretanto, que o elemento plutônio não existe na natureza, mas sim gerado a partir da queima do urânio em um reator nuclear que usa este elemento como combustível.

Os reatores nucleares para geração de energia (IAEA, 2015b) normalmente utilizam urânio com teor de enriquecimento em  $^{235}\text{U}$  de até 5 %. Já no caso de reatores de pesquisa e/ou produção de radioisótopos para aplicações médicas e industriais o teor típico é de 20 %. Existem também reatores que utilizam urânio natural, porém atualmente apenas cerca de 10 % dos reatores nucleares em operação no mundo são desse tipo, a maioria instalados no Canadá e na Índia. O Brasil possui atualmente três reatores nucleares de potência para geração de energia elétrica, instalados na cidade de

Angra dos Reis, Estado do Rio de Janeiro. O complexo denominado Central Nuclear Almirante Álvaro Alberto é operado pela empresa de economia mista Eletrobrás Eletronuclear e é composto pelas Unidades 1 (em operação, capacidade de 640 MW), 2 (em operação, capacidade de 1350 MW) e 3 (em construção, capacidade de 1350 MW). Todas são alimentadas com urânio enriquecido entre 1,9 e 4,25 %. Os elementos combustíveis usados contendo plutônio e outros elementos radioativos resultantes da fissão do urânio são guardados em piscinas especiais e sob condições rigorosamente controladas. Cada reator possui uma piscina própria. O Brasil tem a intenção de construir uma instalação para estocagem a seco definitiva dos elementos usados, mas este projeto se encontra ainda em fase de estudo e desenvolvimento.

Entre 1945 e 1964 as tensões geopolíticas internacionais advindas da guerra acabaram por estimular alguns países a realizarem testes com artefatos nucleares com a intenção de dispor e/ou aperfeiçoar esta tecnologia, a saber: Estados Unidos, União Soviética (atual Rússia), Reino Unido, França e China, em ordem cronológica dos testes realizados. A iniciativa de mais relevante para tentar frear a corrida armamentista nuclear ocorreu em 1957 com a fundação da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA, 1956), uma organização internacional autônoma que visa promover o uso da energia nuclear para fins exclusivamente pacíficos e inibir seu uso para quaisquer aplicações não pacíficas, em particular a fabricação de bombas atômicas. A IAEA tem mandato para aplicar nos seus países membros, dentro de critérios e condições estabelecidas em acordos específicos, um sistema independente de controle e verificação de instalações e materiais nucleares, ou seja, urânio, plutônio e tório sob determinadas condições físico-químicas. Este sistema é conhecido como “salvaguardas” (IAEA, 1956) e o Brasil, como membro fundador da IAEA, é sujeito à aplicação desse sistema.

Em função da cooperação estabelecida com os Estados Unidos na área nuclear durante o pós-guerra, em 1968 o Brasil assinou seu primeiro acordo de salvaguardas, o INFCIRC/110, que colocava sob controle da IAEA todas as instalações, equipamentos associados e materiais nucleares recebidos dos Estados Unidos no escopo dessa cooperação. No decorrer dos anos, essa cooperação perdeu força e então o Brasil, desejando prosseguir com os esforços de desenvolvimento da tecnologia nuclear principalmente para geração de energia elétrica, estabeleceu nova cooperação, desta vez com a Alemanha. Esta nova parceria trouxe consigo a necessidade de adesão a um novo

acordo de salvaguardas, igualmente gerenciado pela IAEA, para cobrir as instalações e materiais recebidos da Alemanha. Sendo assim, em 1976 o Brasil assinou com a Alemanha e a IAEA o acordo denominado INFCIRC/237. Já na década de 80 e início da de 90 as questões geopolíticas regionais tiveram forte impacto na agenda nuclear brasileira. O clima de competição entre Brasil e Argentina em diversas áreas era forte, incluindo o campo nuclear. Felizmente essa relação foi se convertendo em uma grande necessidade de aproximação e alinhamento que culminou no estabelecimento de cooperações e parcerias diversas entre os dois países, situação que permanece até os dias atuais. Especificamente na área nuclear, dentre diversas iniciativas os dois países decidiram também estabelecer um sistema comum para controle de todas as instalações e materiais nucleares e criar, em 1991, um ente próprio e independente com a tarefa de gerenciar esse controle: a Agência Brasileiro-Argentina de Contabilidade e Controle de Materiais Nucleares - ABACC. E para alinhar esse sistema bilateral com o internacional gerenciado pela IAEA, em 1994 os países, a ABACC e a IAEA assinaram o acordo INFCIRC/435 que permanece em vigor até hoje. Diferentemente dos dois primeiros acordos, o INFCIRC/435, também chamado de acordo Quadripartite, é do tipo abrangente, ou seja, engloba todas as instalações e materiais nucleares com características tais que permitam seu uso, de forma direta ou indireta, para produção de material nuclear com potencial para ser usado em artefatos nucleares.

Os esforços internacionais para frear o avanço das armas nucleares se intensificaram em 1970 com a entrada em vigor do Tratado de Não-proliferação Nuclear (TNP) (INFCIRC/140, 1970). O Tratado visa principalmente impedir o acesso de outros países à tecnologia dos artefatos nucleares, limitando a autorização de posse dessas armas somente aos cinco países conhecidos como “potências nucleares”, estabelecendo para eles compromissos um tanto frágeis de desarmamento e tornando obrigatória para o restante dos países signatários (os não nuclearmente armados) a aceitação da aplicação de salvaguardas abrangentes por parte da IAEA através da adesão a um acordo que seguisse o modelo definido pela IAEA (INFCIRC/153). O tratado não alcançou plenamente seus objetivos, pois não impediu que Índia, Paquistão e Coreia do Norte realizassem seus testes nucleares entre 1974 e 2016. Israel não realizou testes e afirma não possuir armas nucleares, mas a comunidade internacional tem sérias dúvidas a esse respeito. Índia, Paquistão e Israel nunca aderiram ao TNP. A Coreia do Norte aderiu em 1985, mas retirou-se em 2003. O TNP também não tem sido efetivo do ponto de vista

de desarmamento, já que as cinco potências nucleares não reduziram significativamente seus arsenais, conforme haviam se comprometido. Mesmo assim, o TNP continua em vigor, contando atualmente com 189 países signatários. Apenas quatro dos países membros das Nações Unidas não são signatários do TNP: Índia, Israel, Paquistão e Sudão. O Brasil assinou e ratificou o TNP em 1998, mas antes disso já havia tomado diversas iniciativas importantes abdicando do uso da energia nuclear para fins não pacíficos, dentre as quais se destacam:

- 1967: ratificou o Tratado para Proibição de Armas Nucleares na América Latina e Caribe (Tratado de Tlatelolco) (TREATY OF TLATELOLCO, 1967). O acordo entrou em vigor em 1968;
- 1988: promulgou a Constituição com dispositivo, no artigo 21, inciso XXIII, alínea a, que determina que *“toda atividade nuclear em território nacional somente será admitida para fins pacíficos e mediante aprovação do Congresso Nacional”*;
- 1991: ratificou junto à Argentina o Acordo para Uso Exclusivamente Pacífico da Energia Nuclear (ACORDO BILATERAL, 1991). Dentre outras providências, o acordo criou a Agência Brasileiro-Argentina de Contabilidade e Controle de Materiais Nucleares (ABACC) com o objetivo de aplicar e administrar um Sistema Comum de Contabilidade e Controle de Materiais Nucleares (SCCC);
- 1991: ratificou o Acordo entre o Brasil, a Argentina, a ABACC e a IAEA para Aplicação de Salvaguardas (INFCIRC/435, 1994). O acordo entrou em vigor em 1994;
- 1998: ratificou o Tratado para Proibição Completa dos Testes Nucleares (CTBT, 1996). O Tratado ainda não entrou em vigor por falta da ratificação de alguns países, dentre eles Estados Unidos e China.

As salvaguardas aplicadas pela IAEA e ABACC são baseadas em dois pilares: a contabilidade e a verificação física de materiais nucleares. Para exercer seus mandatos, estas agências realizam diversas atividades, tais como: inspeções in loco, auditoria de documentos, aplicação de dispositivos de contenção (selos) e vigilância (câmeras) e medição de materiais nucleares com técnicas e equipamentos apropriados (IAEA, 2011). Estas atividades visam confirmar as informações declaradas pelos operadores das instalações nucleares fiscalizadas e detectar, em tempo hábil, indícios de eventuais desvios de quantidades significativas de material nuclear. Para cada tipo de material



nuclear e instalação, tanto a quantidade significativa quanto o tempo limite para detecção de um eventual desvio (IAEA, 2015) são parâmetros bem estabelecidos e utilizados no planejamento das atividades de verificação realizadas pelas agências.

No Brasil, a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) é o órgão responsável por representar o país nos assuntos relativos à implementação das salvaguardas nucleares. A CNEN também estabelece requisitos normativos nacionais que as instalações nucleares brasileiras devem atender para que recebam e mantenham licenças de operação. Os requisitos que tratam dos aspectos de controle de material nuclear estão estabelecidos na Norma CNEN-NN-2.02 (CNEN, 1999). As medidas de controle buscam assegurar que o material nuclear seja utilizado somente para a finalidade autorizada e se baseiam na contabilidade do material nuclear, determinação de inventários e quantidades processadas e/ou transferidas entre instalações. Este mecanismo permite que as autoridades governamentais monitorem o uso dos materiais nucleares nas instalações brasileiras de maneira que isso ocorra em total consonância com as condições previamente autorizadas e com os compromissos internacionais de salvaguardas assumidos pelos Brasil.

As atividades de controle de material nuclear são baseadas em dois pilares: contabilidade e verificação física. A contabilidade está ligada à parte documental relativa a todas as transações envolvendo material nuclear, ou seja, transferências entre instalações, processamento, descartes, etc. A verificação física constitui o mecanismo de verificação das informações declaradas pelos operadores das instalações no que diz respeito às quantidades de material nuclear transferidas, processadas, estocadas, descartadas etc. As atividades de verificação física incluem identificação e contagem de itens e aplicação de técnicas de medição diversas tanto em laboratório quanto in loco. A principal vantagem das medições realizadas in loco é a possibilidade, quase sempre, de obtenção imediata do resultado e tomada de decisão quanto a sua aceitação ou não. Normalmente, essas técnicas são do tipo não-destrutivas, uma vez que não afetam a integridade físico-química do material medido. Por outro lado, as técnicas empregadas em laboratório para análise de amostras colhidas nas instalações são normalmente destrutivas, já que toda ou parte da amostra é consumida durante a análise. A vantagem das técnicas destrutivas é que normalmente conseguem atingir níveis de precisão e exatidão mais elevados. A escolha da técnica mais adequada para cada situação depende de vários fatores: tipo do item a ser medido, tipo da instalação, custo, disponibilidade de

equipamentos e técnicas, tempo disponível para realização da medição, tempo necessário para obtenção do resultado e nível de incerteza que se deseja atingir.

As técnicas não-destrutivas mais comuns em salvaguardas medem a radiação induzida ou espontaneamente emitida pelo material nuclear, quais sejam: nêutrons, raios X, partículas alfa, partículas beta e raios gama. Esta última tem uma característica particularmente interessante: um determinado isótopo de um elemento radioativo emite raios gama com intensidades e energias bem conhecidas e catalogadas. Ou seja, a medição desses parâmetros pode ser usada para identificar o isótopo emissor e quantificá-lo. Os instrumentos e os detectores usados para medição de radiação gama são bem conhecidos e atualmente comercializados a custos moderados (KNOLL, 2010). Diversas outras áreas utilizam estes mesmos equipamentos, como por exemplo, proteção radiológica, monitoração ambiental e metrologia.

Existem diversas metodologias matemáticas para análise e tratamento de espectros gama e diversos códigos computacionais foram desenvolvidos para essa finalidade. Alguns deles são específicos para medição de material nuclear, em especial urânio e plutônio, e são bastante usados em aplicações na área de salvaguardas (McGINNIS, 2009). A incerteza de medição tem impacto direto na avaliação das declarações dos operadores a respeito dos inventários de materiais nucleares manipulados. Enquanto incertezas superestimadas podem inflar a margem de aceitação de medições, estimativas abaixo da realidade podem resultar na recusa de medições que deveriam ser consideradas aceitáveis. O caso mais crítico é o primeiro, pois constitui um possível cenário de desvio deliberado de material nuclear. Uma vez que a qualquer medição está sempre associada uma incerteza, esse cenário nunca pode ser totalmente eliminado. Os sistemas de medição devem ser selecionados e utilizados de forma adequada para que gerem resultados confiáveis e com níveis de incerteza adequados, diminuindo a atratividade do cenário de desvio através dos erros de medição.

Como se pode observar, trata-se de um tema de grande interesse para operadores de instalações e para os organismos de fiscalização. Dados de incerteza de medição para fins de controle e salvaguardas são periodicamente consolidados, estatisticamente analisados e os resultados são publicados para servirem de referência para usuários que buscam escolher a técnica de medição mais adequada às suas necessidades ou mesmo avaliar se estão obtendo resultados compatíveis com os padrões internacionais (ZHAO, 2010).

A estimativa da incerteza com base em somente um resultado de medição é de particular interesse nas aplicações de salvaguardas, pois em muitos casos práticos, principalmente em atividades de campo, o tempo disponível só permite a realização de uma única medição, o que impede a coleta de um conjunto de resultados para posterior tratamento estatístico. Nesses casos, a estimativa da incerteza de medição pode ser obtida a partir da propagação de erros aplicada sobre o modelo matemático no qual se baseia a técnica de medição. Dependendo do modelo, a propagação de erros pode ser complexa e/ou significativamente influenciada por efeitos de correlação entre grandezas, os quais devem ser devidamente quantificados.

Outro aspecto que pode dificultar a estimativa de incerteza em medições individuais é a existência de variações significativas de natureza sistemática provenientes de flutuações ambientais significativas e de difícil previsibilidade, muito comuns em medições realizadas em campo. Como o sistema de medição normalmente é calibrado sob condições mais estáveis e controladas, a simples aplicação de técnicas de propagação de erros pode não ser capaz de gerar estimativas de incerteza que levem em conta todos esses efeitos. Seriam necessários recursos estatísticos adicionais para se obter estimativas mais realistas, como por exemplo a análise de resultados históricos de medições realizadas sob condições similares. Esse é o principal motivo pelo qual a ABACC e a IAEA (ZHAO, 2010) utilizam esse método para estabelecer limites de aceitação de medições realizadas durante as inspeções de salvaguardas. Entretanto, para que tal metodologia seja confiável, a base de dados históricos deve ser continuamente atualizada para que leve conta eventuais alterações nos parâmetros que a definem, como por exemplo, troca de instrumento ou do método de análise. Além disso, pode ser extremamente difícil, até mesmo impossível na prática, estabelecer limites de aceitação para cada possível configuração de medição. Normalmente, as diversas possibilidades são reunidas e categorizadas em poucos grupos, mas tal agrupamento deve ser feito com cuidado, pois pode resultar em limites de aceitação inadequados para certas medições.

A técnica de espectrometria de raios gama é uma das mais utilizadas em inspeções de salvaguardas, especialmente para determinação do enriquecimento em  $^{235}\text{U}$ . Nesse caso, o fotopico gama de energia 185,7 keV é de particular interesse, pois é o mais intenso fotopico gama emitido por este isótopo, além de não ter interferentes significativos, ou seja, outros fotopicos de energias próximas e intensidades significativas. A utilização de um sistema de detecção de alta resolução permite

medições com maior grau de precisão e exatidão, além de menor sensibilidade às variações nas condições ambientais. Por esse motivo, essa é a técnica geralmente empregada para determinação de enriquecimento em campo e sob condições de medição adversas, como por exemplo, medições em locais com alto nível de radiação de fundo ou em material acondicionado em recipientes que atenuam significativamente a radiação.

A determinação da intensidade do fotopico 185,7 keV e a estimativa da sua incerteza são, portanto, fundamentais para determinação do enriquecimento de urânio por espectrometria gama de alta resolução (MATUSSEK, 1985). Os principais métodos usados para esse fim são bem conhecidos, mas o desempenho pode variar bastante. As limitações que cada um possui devem ser igualmente bem conhecidas, de modo que cada usuário possa escolher a opção que mais se adéqua à sua necessidade. As limitações relacionadas à estimativa da incerteza de medição são de particular importância para tomada de decisão sobre a aceitação de um resultado por comparação deste com um valor de referência declarado por outra parte. Nos capítulos a seguir, esses aspectos são discutidos a partir da análise de experimentos realizados em laboratório, com o objetivo de identificar eventuais deficiências nos métodos empregados e propor melhores práticas para que cada um possa ser aplicado da melhor maneira possível.

## Capítulo 2

# REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

REILLY *et al.* (1970), pesquisadores do laboratório americano de Los Alamos, propuseram a primeira metodologia de medição de enriquecimento isotópico de urânio por espectrometria gama, a qual é baseada na determinação da intensidade do fotopico gama de 185,7 keV emitido após o decaimento alfa do isótopo  $^{235}\text{U}$ . A escolha desse fotopico se deve à sua alta probabilidade de ocorrência por decaimento e sua energia relativamente baixa, características que favorecem sua detecção. A aplicabilidade, a performance, as limitações e outras características desta técnica foram detalhadamente documentadas por KULL e GINAVEN (1974).

Desde sua publicação, o método desenvolvido por Reilly e colaboradores tem sido usado tanto em aplicações de laboratório quanto de campo. Dentre os tipos de item medidos, destacam-se: soluções de urânio dissolvido em meio ácido, tambores de pó de óxidos de urânio, pastilhas de  $\text{UO}_2$ , varetas de elementos combustíveis para reatores nucleares e cilindros de  $\text{UF}_6$  (REILLY, 1971, DIAS, 2005). Em aplicações de laboratório, onde as condições de medição podem ser melhor controladas, é possível atingir níveis de incerteza padrão relativa combinada na determinação do enriquecimento da ordem de 0,3 %, ainda que usando sistemas de detecção de baixa resolução, como por exemplo, cristal cintilador de iodeto de sódio dopado com tálio – NaI(Tl). No caso das aplicações de campo, onde as condições de medição podem variar significativamente, os níveis de incerteza podem chegar a 6, 10 e 20 % para urânio enriquecido, natural e empobrecido, respectivamente, em medições com baixo tempo de contagem (5 a 10 minutos) e com detectores de baixa resolução (ZHAO *et al.*, 2010). Estes níveis podem significativamente reduzidos a patamares abaixo de 10 % com o uso de sistemas de detecção de alta resolução.

A Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) utiliza este método em diversas aplicações na área de salvaguardas como uma das ferramentas de verificação do enriquecimento declarado pelos operadores das instalações inspecionadas (IAEA, 2011). O método chegou a ser padronizado pela *American Society for Testing and*

*Materials* (ASTM) (ASTM, 2008). Alguns programas de computador desenvolvidos com base neste método são comercializados pelos principais fabricantes de instrumentação nuclear internacionais (CANBERRA, 2005).

Quando as características geométricas dos itens ou amostras a serem medidos são bastante variáveis e difíceis de serem reproduzidos, o método desenvolvido por Reilly e colaboradores não é adequado por conta da dificuldade em se contar com padrões apropriados para calibrar e/ou verificar o sistema de medição. Isto ocorre, por exemplo, em itens ou amostras com pouca quantidade de urânio e/ou com distribuição espacial irregular dentro do embalado (ex. frascos de amostras de pó ou pastilhas, elementos combustíveis do tipo placa com pequena espessura, etc).

GUNNINK e NIDAY (1971), pesquisadores americanos do laboratório Lawrence Livermore que trabalharam na análise de amostras de plutônio com a técnica de análise por ativação, desenvolveram algoritmos de computador capazes de realizar análise de espectros de raios X e gama de alta resolução, obtidos com detectores de germânio dopado com lítio - GeLi. As rotinas conseguiam determinar as energias dos fotopicos presentes, quantificar a contribuição da radiação de fundo e a intensidade desses fotopicos, mesmo em regiões complexas do espectro onde há acúmulo de fotopicos com energias muito próximas e que não podem ser visualizados separadamente por conta da limitação da resolução do sistema de detecção. O processo de análise utiliza funções matemáticas que possibilitam a separação dos componentes básicos de um fotopico: a radiação de fundo (modelado através de uma função do tipo degrau atenuado), o fotopico propriamente dito (função Gaussiana) e o espalhamento com pequenos ângulos que o fotopico original sofre ao interagir com os átomos da própria amostra (função exponencial).

As rotinas desenvolvidas por Gunnink e Niday representaram um salto na capacidade de análise de regiões complexas de espectros de raios X e gama de amostras de plutônio, urânio e suas misturas. A partir de então, outros programas de computador foram desenvolvidos com a mesma finalidade, com variações principalmente nos tipos de funções analíticas utilizadas para modelar as componentes de um fotopico. HELMER e LEE (1980) compilaram as diferenças entre os principais programas de computador e as metodologias de análise espectral desenvolvidas até então para medição de urânio e plutônio.

Na busca de uma metodologia para análise isotópica de amostras de plutônio com composição química e distribuição física arbitrárias, no início da década de 70 pesquisadores americanos conduziram experimentos de espectrometria gama utilizando fotopicos de energia muito próximas, diferentes entre si em no máximo 10 keV, de tal forma que teoricamente seria possível desprezar eventuais diferenças nas atenuações sofridas por eles. Entretanto, PARKER e REILLY (1974) perceberam que, para algumas situações, estas diferenças poderiam sim ser significativas e propuseram um método de medição para amostras arbitrárias de plutônio que calculava a razão nas atenuações sofridas por raios gama com energias diferentes, algumas vezes espaçados em mais que 10 keV, abrindo assim a possibilidade de utilização de fotopicos bem isolados e sem interferentes significativos, diminuindo os erros associados à determinação de suas áreas. Este método recebeu o nome de “razão entre picos” (do inglês, *peak ratio*) e tem a grande vantagem de não exigir padrões específicos para calibração do sistema de medição, uma vez que não depende de quaisquer aspectos geométricos relacionados à amostra e à posição relativa entre ela e o detector. O método depende apenas de parâmetros nucleares associados ao decaimento radioativo dos isótopos de plutônio ou urânio, os quais são devidamente catalogados (IAEA, 2013).

Com base na metodologia desenvolvida por Parker e Reilly, alguns laboratórios implementaram sistemas fixos para medição de amostras diversas de plutônio por espectrometria gama de alta resolução, capazes de atingir precisão da ordem de 2 a 4 % para o isótopo  $^{240}\text{Pu}$ , por exemplo (SAMPSON *et al.*, 2003). Embora estes sistemas fixos operassem bem e pudessem medir uma grande variedade de amostras, algumas limitações ocorriam nos casos de amostras contendo isótopos emissores de raios gama interferentes ( $^{235}\text{U}$ ,  $^{243}\text{Am}$ ,  $^{239}\text{Np}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ) e amostras contendo resíduos de amerício, nas quais certos raios gama não sofrem a mesma atenuação que outros raios emitidos pelo plutônio com energia similar.

Com o avanço dos recursos computacionais durante a década de 80, tornou-se possível o desenvolvimento de programas de análise de espectros gama mais versáteis e de fácil reprogramação, com destaque para os programas MGA (GUNNINK, 1990) e FRAM (SAMPSON *et al.*, 2003). Os novos códigos também possibilitaram melhoria significativa na qualidade das medições isotópicas por conta do uso de diversas combinações de raios gama diferentes.

Com a experiência adquirida no desenvolvimento e utilização dos códigos computacionais baseados na técnica de razão entre picos para análise isotópica de plutônio por espectrometria gama, alguns pesquisadores passaram a promover adaptações nos programas existentes, visando torná-los capazes de analisar também amostras arbitrárias de urânio. Desde então, os códigos mencionados anteriormente foram evoluindo e deram origem ao PC-FRAM (SAMPSON *et al.*, 2003) e MGAU (GUNNINK *et al.*, 1994), respectivamente.

As flutuações de natureza aleatória, a chamada estatística de contagem, inerentes ao processo de decaimento radioativo costumam ser a principal fonte de incerteza em técnicas nucleares de medição, incluindo a espectrometria gama, em especial para o caso de medições individuais realizadas num reduzido espaço de tempo. Por esse motivo, tal efeito costuma ser predominante no processo de estimativa de incerteza. Modelos matemáticos baseados em distribuições probabilísticas clássicas de Poisson ou Gauss (KNOLL, 2010) são comumente usados como ferramenta de estimativa da incerteza associada à estatística de contagem. Entretanto, estes modelos são válidos para medições diretas de radiação, ou seja, contagens efetivamente observadas. No caso de quantidades derivadas de medições observadas, como por exemplo a soma das contagens em uma certa região do espectro, técnicas de propagação de incertezas devem ser empregadas e devem levar em conta a possibilidade de interdependência ou correlação entre as grandezas usadas no cálculo (JCGM 200:2008, 2008).

Algumas intercomparações internacionais já foram realizadas (TECDOC 1011, 1998) com o objetivo de avaliar a performance de vários códigos de análise de espectros gama de alta resolução. No que diz respeito à estimativa da incerteza associada à área líquida dos fotopicos de interesse, os resultados das intercomparações mostraram variações importantes entre os códigos avaliados, não somente devido ao algoritmo, mas também ao modo de operação dos mesmos.

Para avaliar o funcionamento desses códigos, suas limitações e os métodos nele empregados, na década de 70 a IAEA organizou um programa de intercomparação para análise de um conjunto definido de espectros gama considerados certificados. O objetivo principal foi verificar a performance dos códigos no que diz respeito à precisão e exatidão dos resultados gerados. O programa concluiu que diversos códigos e métodos possuíam limitações importantes que precisavam ser mais bem investigadas. Outro programa foi organizado na Dinamarca (NIELSEN e PÁLSSON, 1998), utilizando os



mesmos espectros certificados pela IAEA, e novamente foram constatadas algumas limitações. Mais recentemente, novos estudos observaram variações significativas na estimativa de incerteza entre códigos específicos para medição de enriquecimento de urânio por espectrometria gama (DIAS, *et al.*, 2008, MCGINNIS, *et al.*, 2008, MCGINNIS, *et al.*, 2009, WEBER, *et al.*, 2014). Fica, portanto, evidente a necessidade de se investigar com mais profundidade os fatores que podem afetar significativamente a estimativa de incerteza nessa categoria de métodos de medição.

## Capítulo 3

# FUNDAMENTOS TEÓRICOS

O enriquecimento de urânio é definido como a razão entre a quantidade do isótopo  $^{235}\text{U}$  e a quantidade total de urânio em um composto, ambas podendo ser expressas em número de átomos ou em massa (SMITH JR, 1991). Na natureza são encontrados somente os isótopos  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$ . Desses, o  $^{235}\text{U}$  é o único físsil e seu teor gira em torno de 0,71 %. Ele é o principal responsável pela geração de energia em um reator nuclear. Por outro lado, também é fundamental para fabricação de artefatos nucleares explosivos à base de urânio.

A quantidade total de energia gerada a partir de fissões nucleares em uma dada quantidade de urânio depende, portanto, do enriquecimento. Em reatores nucleares de potência, utiliza-se urânio com enriquecimento entre 0,71 e 5 %. Já as bombas nucleares requerem níveis de enriquecimento bem mais altos, em torno de 98 %. Sofisticados processos industriais são usados para elevar o enriquecimento, sendo os mais comuns a difusão gasosa e a ultracentrifugação (TECDOC 1613, 2009). Poucos países no mundo detém uma dessas tecnologias. O Brasil é um deles, pois domina a tecnologia de ultracentrifugação e possui atualmente uma planta comercial e algumas outras em escala piloto e de laboratório.

### 3.1 Medição do enriquecimento em $^{235}\text{U}$ por espectrometria gama

A medição de enriquecimento constitui importante ferramenta para quantificação de inventários do isótopo físsil  $^{235}\text{U}$ . A espectrometria gama é uma das técnicas utilizadas para esse fim já que, no processo de decaimento radioativo, os isótopos de urânio emitem, dentre outros tipos de radiação, raios gama com energias discretas bem conhecidas. Com isto, a intensidade observada de um raio gama pode ser associada à quantidade do isótopo que o emitiu através de uma curva de calibração, determinada com auxílio de padrões certificados. A tabela 3.1 apresenta os principais raios gama emitidos pelos isótopos de urânio encontrados na natureza, assim como suas probabilidades de ocorrência por evento de decaimento (SMITH JR, 1991).

Tabela 3.1 – Energia (keV) dos principais raios gama emitidos pelos isótopos de urânio e respectivas probabilidades de emissão por decaimento.

$^{238}\text{U}$ (em equilíbrio com $^{234\text{m}}\text{Pa}$ )	$^{235}\text{U}$	$^{234}\text{U}$
742,8 (8,0 %)	143,8 (11,0 %)	53,2 (0,12 %)
766,4 (29,4 %)	163,3 (5,1 %)	120,9 (0,034 %)
786,3 (4,8 %)	182,6 (0,34 %)	
1001,0 (83,7 %)	185,7 (57,2 %)	
	202,1 (1,1 %)	
	205,3 (5,0 %)	

Por ser uma técnica não-destrutiva, a espectrometria gama pode ser aplicada para medição de uma grande variedade de itens (ex. caixas, tambores, cilindros, varetas etc), sem a necessidade de alterar o seu estado original, bastando para isso que uma parcela dos raios gama emitidos consiga atravessar a parede do embalado e atingir o ambiente externo. Isso confere à técnica a vantagem de não requerer manipulação direta do material radioativo, minimizando os riscos associados à exposição à radiação e/ou eventual contaminação.

A escolha do fotopico a ser medido para posterior determinação do enriquecimento deve levar em conta fundamentalmente dois fatores: sua intensidade observada deve ser a maior possível para que a estatística de contagem seja otimizada, e não deve haver fotopicos de energias muito próximas que possam se sobrepor integral ou parcialmente ao mesmo (interferentes) no espectro observado e com isso causar erros na determinação de sua intensidade.

Na tabela 3.1, observa-se que o fotopico de 185,7 keV se destaca como o mais intenso proveniente do isótopo  $^{235}\text{U}$ . Por esse motivo, este fotopico é o mais indicado para determinação do enriquecimento por espectrometria gama. REILLY *et al.* (1970) desenvolveram equações de cálculo de enriquecimento com base na intensidade deste fotopico, aplicável para medição de amostras e itens com geometria conhecida e reprodutível. Uma vez que fotopicos interferentes podem afetar a determinação da intensidade do fotopico de interesse, torna-se fundamental observar a resolução do sistema de detecção, ou seja, sua capacidade de discriminação de fotopicos de energias próximas (KNOLL, 2010). Atualmente, detectores de germânio hiperpuro (HPGe) são os que atingem as mais altas resoluções. A Figura 3.1 mostra que, num espectro de

urânio obtido com um sistema de alta resolução, o fotopico 185,7 keV pode ser visualizado totalmente isolado dos demais fotopicos de energias próximas e intensidades significativas.

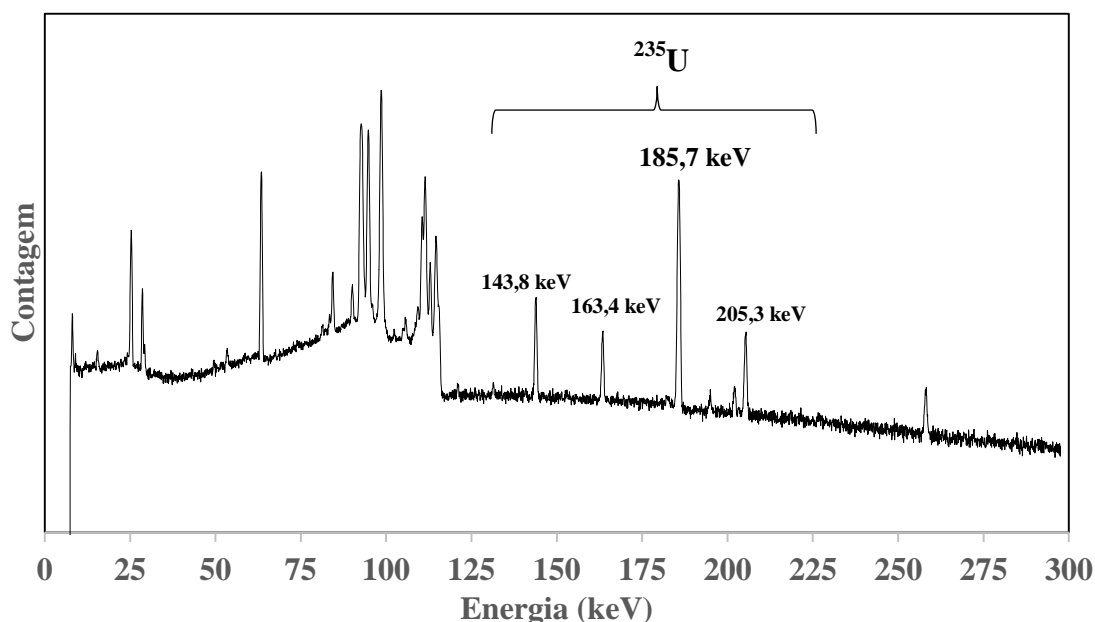


Figura 3.1 – Espectro típico de uma amostra de urânio de baixo enriquecimento para energias até 300 keV. Observa-se facilmente a proeminência do fotopico 185,7 keV.

A medição do enriquecimento em uma amostra ou item depende de diversos fatores, dentre eles a geometria. Quando a geometria é complexa ou de difícil reprodução, como ocorre em amostras ou itens de pequeno volume e/ou disposição espacial aleatória dentro do embalado, a determinação de fatores de correção para compensar as diferenças geométricas entre os padrões de calibração e a amostra pode ser extremamente difícil. Para estes casos, PARKER e REILLY (1974) desenvolveram um método, chamado de “razão entre picos”, cujo princípio básico é a utilização da razão entre as intensidades de fotopicos provenientes de isótopos diferentes para determinação da quantidade relativa entre eles. Inicialmente, o método foi desenvolvido para medição de amostras de plutônio, mas na década de 90 GUNNINK *et al.* (1994) desenvolveram algoritmos computacionais para medição de amostras arbitrárias de urânio utilizando os mesmos princípios. Para correção das diferenças entre as eficiências de detecção nos diferentes fotopicos, uma curva de eficiência relativa é

determinada intrinsecamente a partir de outros fotopicos que são igualmente presentes no espectro observado. Utilizando esta curva e os valores catalogados das taxas de emissão dos raios gama emitidos pelos isótopos de urânio, a razão entre as intensidades observadas para fotopicos provenientes do  $^{235}\text{U}$  e do  $^{238}\text{U}$ , respectivamente, passa a depender somente do enriquecimento. Portanto, o método não requer a utilização de padrões para calibração, embora seja recomendável utilizá-los como ferramenta de controle de qualidade.

Alguns códigos de computador foram desenvolvidos com base nestas metodologias para medição de enriquecimento em amostras e itens diversos. Quando um sistema de alta resolução é usado, resultados de enriquecimento com exatidão e precisão de até 5 % para medições individuais de 5 a 10 minutos em amostras de compostos de urânio em equilíbrio radioativo (SMITH JR, 1991) podem ser obtidos.

### 3.2 Estimativa da incerteza associada a uma grandeza

A incerteza padrão  $u(y)$  associada à grandeza  $y$  é um valor numérico que delimita um intervalo  $y \pm u(y)$  onde o valor verdadeiro dessa grandeza deve se encontrar, sob um determinado nível de confiança. O termo “padrão” será suprimido de agora em diante, pois todas as incertezas referenciadas serão quantificadas neste nível. A incerteza pode ser estimada através da lei de propagação das incertezas (JCGM 100:2008, 2008):

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^J \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{J-1} \sum_{j=i+1}^J \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j) \quad (3.1)$$

onde  $u^2(x_i)$  é a estimativa da variância da grandeza de entrada  $x_i$ . A função  $f$  estabelece a relação entre as  $J$  grandezas de entrada e  $y$ , de maneira que  $y = f(x_1, \dots, x_J)$ . O termo  $u(x_i, x_j)$  é a covariância estimada entre  $x_i$  e  $x_j$ . Portanto, o somatório duplo na equação 3.1 reflete o efeito da interdependência entre as grandezas de entrada na estimativa da incerteza de  $y$ .

A equação 3.1 pode ser reescrita da forma a seguir:

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^J \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{J-1} \sum_{j=i+1}^J \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i) u(x_j) r(x_i, x_j) \quad (3.2)$$

onde  $r(x_i, x_j)$  é o coeficiente de correlação estimado entre  $x_i$  e  $x_j$ , definido por:

$$r(x_i, x_j) = \frac{u(x_i, x_j)}{u(x_i) u(x_j)} \quad (3.3)$$

O coeficiente de correlação é uma grandeza adimensional tal que  $-1 \leq r(x_i, x_j) \leq +1$ . Valores próximos dos limites -1 ou +1 indicam forte interdependência entre as grandezas  $x_i$  e  $x_j$ , ao passo que o valor nulo indica que elas são totalmente independentes entre si. A correlação entre grandezas de entrada pode ou não contribuir significativamente para a incerteza da grandeza de saída  $y$ , dependendo de quão significativas são as incertezas associadas a estas grandezas com relação às outras grandezas de entrada da função  $f$ . Observa-se também que o duplo somatório em 3.1 ou 3.2 pode resultar num valor negativo, o que causaria diminuição da incerteza com relação àquela obtida se as grandezas de entrada fossem totalmente independentes entre si. Além disso, este somatório pode ser nulo sem que isso signifique obrigatoriamente que todas as grandezas são independentes entre si, ou seja, as interdependências podem existir, mas a combinação de seus efeitos para a estimativa da incerteza pode se anular.

A covariância pode ser estimada através de métodos estatísticos, conhecida como avaliação do tipo A (JCGM 100:2008, 2008). Para isso, devem ser obtidas duas series simultâneas de observações para o par de grandezas  $x_i$  e  $x_j$  que se quer avaliar. A covariância pode então ser estimada da seguinte forma:

$$u(x_i, x_j) = \frac{1}{(K-1)} \sum_{k=1}^K (x_{ik} - \bar{x}_i) (x_{jk} - \bar{x}_j) \quad (3.4)$$

onde  $x_{ik}$  e  $x_{jk}$  são a  $k$ -ésima observação das grandezas  $x_i$  e  $x_j$ , respectivamente, e  $K$  é o número total de observações.

Exemplos de típicos de fontes de correlação são: medições realizadas com o mesmo instrumento, calibração com o mesmo material de referência, parâmetros de

ajuste comuns, influências ambientais tais como temperatura e umidade do ar durante medições simultâneas de duas ou mais variáveis. Além disso, o modelo matemático usado para representar o processo de medição pode introduzir correlação através de grandezas de entrada. Entretanto, deve-se notar que um modelo matemático incompleto pode inviabilizar a percepção de correlações, significativas ou não. Correlações nunca devem ser ignoradas sem prévia avaliação quantitativa e/ou qualitativa. Caso contrário, a estimativa de incerteza pode ficar seriamente comprometida e isso pode prejudicar substancialmente a interpretação do resultado de medição.

### **3.3 Análise quantitativa do fotopico 185,7 keV**

Existem basicamente dois métodos para determinação da área líquida sob um fotopico. O primeiro utiliza integração das contagens observadas nos canais que pertencem a uma certa região do espectro, escolhida de forma que o fotopico esteja nela contido (PARKER, 1991). O segundo considera que estas contagens são geradas por uma combinação de efeitos que podem ser modelados separadamente por funções matemáticas, sendo que a parcela que corresponde ao fotopico tem a forma de uma função Gaussiana. Os parâmetros dessa função são determinados através de um processo de ajuste de curvas pelo método de mínimos quadrados (BEVINGTON e ROBINSON, 2003). A área sob a função Gaussiana é então determinada a partir desses parâmetros. Em ambos os casos, a contribuição da radiação de fundo e outros efeitos secundários deve ser determinada e subtraída das contagens totais observadas em cada canal.

Os dois métodos normalmente fornecem resultados similares no caso do fotopico 185,7 keV em espectros de alta resolução. Porém, enquanto o primeiro método é de implementação mais simples, o segundo é mais adequado para determinação de áreas líquidas de fotopicos em regiões complexas, com presença de interferentes importantes, pois consegue separar e quantificar suas contribuições (GUNNINK e NIDAY, 1971).

#### **3.3.1 Determinação da radiação de fundo**

Em espectrometria gama, dois efeitos diferentes geram contagens indesejadas na mesma faixa de energia que o fotopico de interesse: a radiação que vem do ambiente e a

resultante da interação parcial de raios gama de mais altas energias com o detector, emitidos pelo próprio urânio ou outros elementos radioativos. A soma desses efeitos deve ser devidamente quantificada para que a contribuição do fotopico de interesse seja corretamente determinada. Tal contribuição será referenciada neste trabalho pelo termo “radiação de fundo”.

Um dos métodos para determinação da radiação de fundo sob um fotopico baseia-se na determinação da área total em duas outras regiões sem fotopicos presentes, uma do lado de energias inferiores (à esquerda) e outra do lado de energias superiores (à direita) à do fotopico de interesse (PARKER, 1991). Estas regiões podem ou não conter o mesmo número de canais. Uma vez definidas tais regiões (Figura 3.2), a radiação de fundo  $B$  pode ser determinada através da equação a seguir:

$$B = \frac{N_p}{2N_b} (B_l + B_h) \quad (3.5)$$

onde  $N_p$  é o número de canais na região do fotopico e  $N_b$  nas regiões selecionadas à esquerda e à direita do fotopico, assumindo-se que ambas são do mesmo tamanho, com  $B_l$  e  $B_h$  sendo as áreas totais correspondentes, obtidas por soma das contagens observadas nos canais dentro das respectivas regiões. A interpretação gráfica da equação 3.5 indica que o perfil da radiação de fundo sob o fotopico assume a forma de uma linha reta, delimitando um trapézio sob ele, conforme visto na figura 3.2. A área desse trapézio corresponde à radiação de fundo.



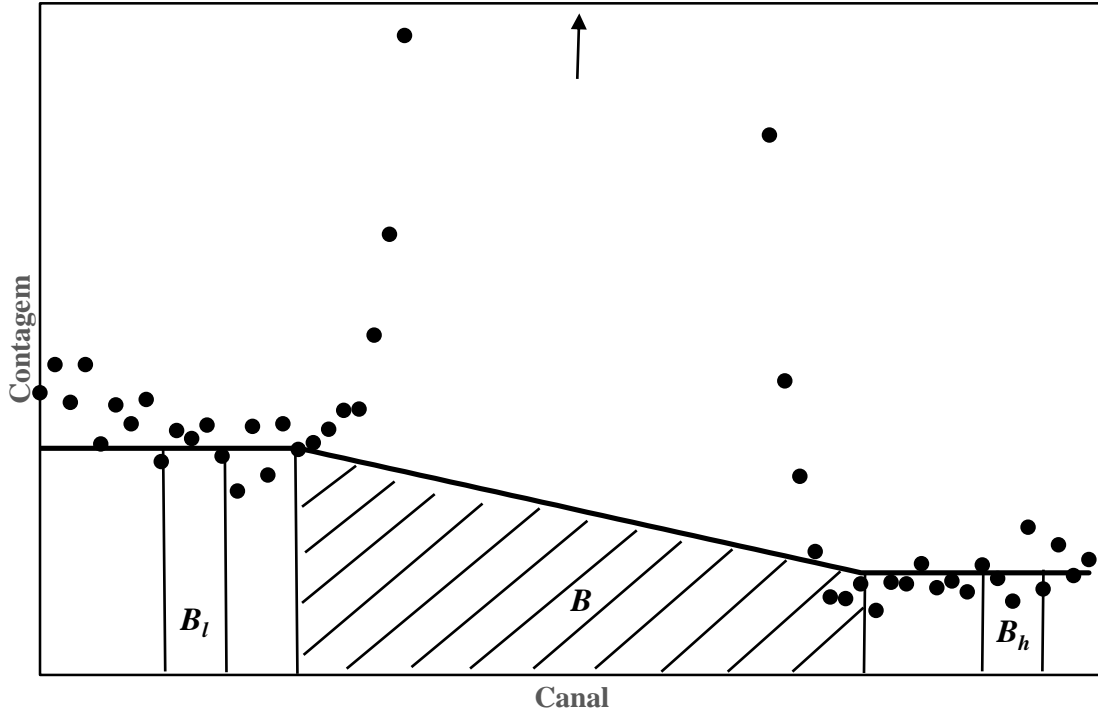


Figura 3.2 – Determinação da radiação de fundo com base na área de um trapézio sob o fotopico. A escala vertical foi expandida para melhor visualização da base do fotopico.

Assumindo que as variâncias de  $B_l$  e  $B_h$  podem ser estimadas por  $u^2(B_l) = B_l$  e  $u^2(B_h) = B_h$ , respectivamente, e que estas grandezas não são significativamente correlacionadas, a aplicação da lei de propagação de incertezas para estimativa da variância de  $B$ ,  $u^2(B)$ , resulta em:

$$u^2(B) = \left( \frac{N_p}{2N_b} \right)^2 (B_l + B_h) \quad (3.6)$$

É importante observar que a incerteza relativa de  $B$  é dada por  $(B_l + B_h)^{-1/2}$ , ou seja, quanto maior a soma das áreas das duas regiões selecionadas para quantificação da radiação de fundo, menor será a incerteza relativa. Isto significa que o simples aumento do tamanho dessas regiões poderia diminuir a incerteza associada à radiação fundo. Porém, aumentaria também a chance de as mesmas passarem a incluir fotopicos interferentes, o que poderia causar erro sistemático no cálculo de  $B$ . No caso do fotopico

185,7 keV, ao seu lado esquerdo existe o fotopico 182,6 keV também proveniente do decaimento do  $^{235}\text{U}$ , porém muito menos intenso (ver tabela 3.1). Este fotopico é visível somente em espectros coletados com sistemas de alta resolução e deve ficar de fora da região de radiação de fundo selecionada no lado esquerdo do fotopico para o caso de amostras de urânio com enriquecimento acima da 5 % (MATUSSEK, 1985). Para amostras de menor enriquecimento, a influência desse interferente pode ser desprezada.

Outro método para determinação da radiação de fundo assume um perfil não linear para a curva correspondente, uma vez que parte da radiação de fundo é devida a efeitos causados pelo próprio fotopico, tais como espalhamento Compton de pequenos ângulos e transferência incompleta de energia para alguns fotopicos quando interagem com o detector (KNOLL, 2010). GUNNINK (1978) desenvolveu um modelo matemático para gerar uma curva de radiação de fundo que leva estes efeitos em consideração (Figura 3.3). Neste método, a radiação de fundo  $B_i$  no canal  $i$  é calculada da seguinte forma:

$$B_i = B_l + (B_h - B_l) \left( \frac{\sum_{m=c_a}^i [y_t(c_m) - B_h]}{\sum_{n=c_a}^{c_b} [y_t(c_n) - B_h]} \right) \quad (3.7)$$

onde  $y_t(c_i)$  é contagem total observada no canal  $i$ ,  $c_a$  e  $c_b$  são os canais inicial e final que delimitam a região do fotopico. A radiação de fundo  $B$  é então determinada pelo somatório dos valores  $B_i$  entre os canais  $c_a$  e  $c_b$ , ou seja:

$$B = \sum_{i=c_a}^{c_b} B_i \quad (3.8)$$

Este método tende a ser mais adequado porque assume um perfil mais realista para a radiação de fundo. Além disso, funciona também nos casos de fotopicos com interferentes. Entretanto, uma limitação importante é relacionada à estimativa da incerteza associada a  $B$ , devido à complexidade da equação 3.7. Como alternativa, PARKER (1991) sugere que o uso de expressões mais simples como a equação 3.6 pode gerar estimativas igualmente adequadas.

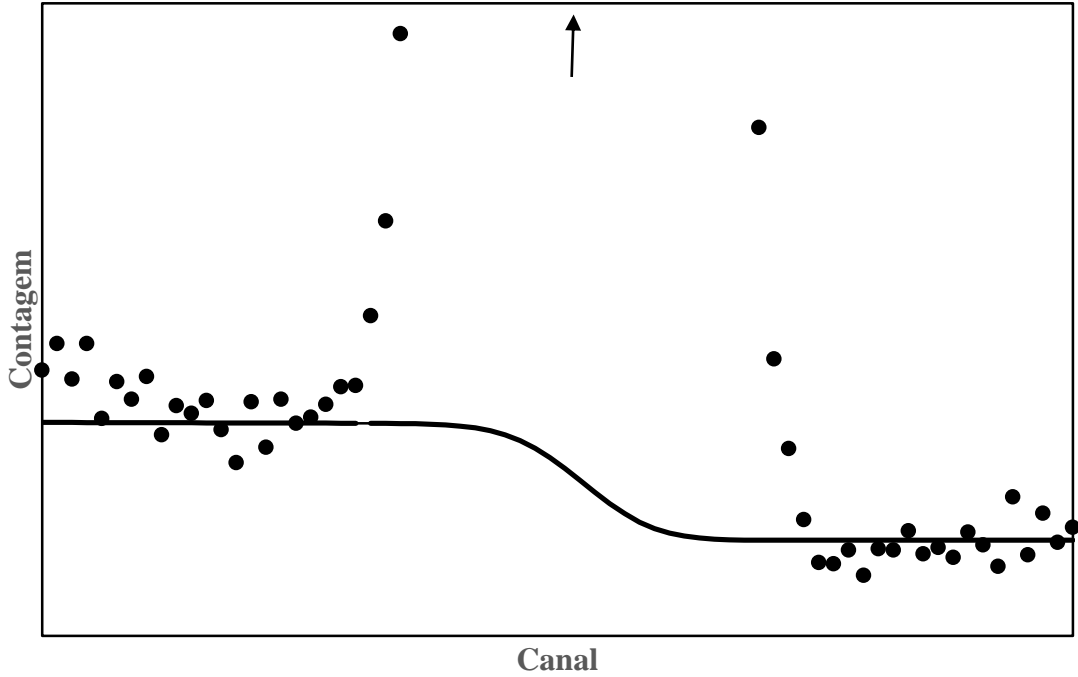


Figura 3.3 – Perfil típico da radiação de fundo pelo método desenvolvido por GUNNINK (1978). A escala vertical foi expandida para melhor visualização da base do fotopico.

### 3.3.2 Determinação da área líquida

O método mais simples para cálculo da área líquida  $A$  sob um fotopico baseia-se na subtração da radiação de fundo  $B$  da área total  $T$  (PARKER, 1991), ou seja:

$$A = T - B \quad (3.9)$$

sendo que:

$$T = \sum_{j=c_a}^{c_b} y_j(c_j) \quad (3.10)$$

Esse método será referenciado daqui em diante por “método de integração direta”. Assumindo que a contagem total observada em cada canal segue uma distribuição de Poisson, sua variância  $u^2(y_{ii})$  pode ser estimada por  $u^2(y_{ii}) = y_{ii}$  (KNOLL, 2010). Assumindo também que o termo de correlação entre essas contagens na lei de

propagação de incertezas é desprezível, a estimativa da variância associada a  $T$  é dada por:

$$u^2(T) = T \quad (3.11)$$

Finalmente, para estimar a variância associada à área sob o fotopico, a aplicação da lei de propagação de incertezas na equação 3.9 resulta em:

$$u^2(A) = u^2(T) + u^2(B) = T + \left( \frac{N_p}{2N_b} \right)^2 (B_l + B_h) \quad (3.12)$$

O segundo método para cálculo da área líquida assume que as contagens líquidas no fotopico apresentam a forma de uma função Gaussiana expressa por:

$$y_i = y_0 \exp \left[ -\frac{(c_i - c_0)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (3.13)$$

onde  $y_i$  é a contagem líquida no canal  $c_i$ ,  $c_0$  é o canal centroide do fotopico,  $y_0$  é a sua amplitude e  $\sigma^2$  a variância da função. A área sob a curva é dada por:

$$A_g = \sqrt{2\pi} \sigma y_0 \quad (3.14)$$

Os parâmetros da função Gaussiana podem ser determinados através de um processo de ajuste por mínimos quadrados usando as contagens líquidas nos canais centrais do fotopico. Isso ocorre porque parte das interações dos raios gama 185,7 keV no detector não resultam na transferência total dessa energia e, portanto, podem gerar contagens nos canais da parte inferior do fotopico, ou seja, à esquerda do canal centroide (KNOLL, 2010). O processo de ajuste da curva Gaussiana às contagens líquidas pode ser realizado através de regressão polinomial de segunda ordem, já que a função Gaussiana assume a forma de um polinômio de segundo grau quando se aplica logaritmo em ambos os lados da equação 3.13, ou seja:

$$\ln y_i = k_2 c_i^2 + k_1 c_i + k_0 \quad (3.15)$$

No anexo 1 podem ser encontradas as expressões (LAANEOTS e MATHIESEN, 2006) para cálculo dos parâmetros  $k_2$ ,  $k_1$  e  $k_0$  resultantes do ajuste por mínimos quadrados, assim como as respectivas variâncias  $u^2(k_2)$ ,  $u^2(k_1)$ ,  $u^2(k_0)$  e covariâncias  $u(k_2, k_1)$ ,  $u(k_2, k_0)$  e  $u(k_1, k_0)$ .

Dessa transformação resultam as seguintes expressões relacionando os parâmetros da função Gaussiana com os do polinômio:

$$\begin{aligned} c_0 &= -\frac{k_1}{2k_2} \\ \sigma &= \sqrt{-\frac{1}{2k_2}} \\ y_0 &= \exp\left(k_0 - \frac{k_1^2}{4k_2}\right) \end{aligned} \quad (3.16)$$

Sendo assim, a área sob a curva pode ser também obtida a partir dos parâmetros do polinômio, ou seja:

$$A_g = \sqrt{-\frac{\pi}{k_2}} \exp\left(k_0 - \frac{k_1^2}{4k_2}\right) \quad (3.17)$$

A aplicação da lei de propagação de incertezas na equação anterior resulta na seguinte expressão para a variância da área líquida:

$$u^2(A_g) = A_g^2 \left[ u^2(k_0) + c_0^2 u^2(k_1) + (c_0^2 - 1/2k_2)^2 u^2(k_2) + \right. \\ \left. + 2c_0 u(k_0, k_1) + (2c_0^2 - k_2) u(k_0, k_2) + c_0(2c_0^2 - k_2) u(k_1, k_2) \right] \quad (3.18)$$

O método de mínimos quadrados encontra a curva que minimiza a soma dos quadrados dos resíduos, os quais correspondem às diferenças entre os valores experimentalmente obtidos e os dados pela função ajustada nos vários pontos usados no processo. No caso do polinômio da equação 3.15 essa condição é expressa pela equação a seguir:

$$R^2 = \sum_{i=1}^N (\ln y_{ni} - \ln y_i)^2 = \sum_{i=1}^N (\ln y_{ni} - k_2 c_i^2 - k_1 c_i - k_0)^2 = \min \quad (3.19)$$

onde  $y_{ni}$  é a contagem líquida no canal  $c_i$  e  $N$  é o número de canais usados no ajuste.

Deve-se ressaltar que, quando o método é aplicado sobre dados que possuem diferentes variâncias, a equação 3.19 não trata os pontos experimentais com a mesma importância, já que os pontos com maior variância contribuirão mais para o somatório e, portanto, terão maior peso no processo de ajuste. Essa situação ocorre em um fotopico gama, porque a variância da contagem observada em um único canal pode ser estimada como sendo igual ao valor daquela contagem (KNOLL, 2010). Isto significa que diferentes contagens terão diferentes variâncias e o mesmo ocorrerá para o logaritmo da contagem usado na equação 3.15. Para compensar esse efeito, aplica-se um peso diferente para cada termo do somatório da equação 3.19, de modo que ela passa a ter a forma a seguir:

$$R_w^2 = \sum_{i=1}^N \left[ w_i^2 (\ln y_{ni} - k_2 c_i^2 - k_1 c_i - k_0)^2 \right] = \min \quad (3.20)$$

sendo os pesos  $w_i$  dados por:

$$w_i^2 = \frac{1}{u^2(\ln y_{ni})} = \left( u(\ln y_{ni}) \right)^{-2} = \left( \frac{d(\ln y_{ni})}{dy_{ni}} u(y_{ni}) \right)^{-2} = \left( \frac{u(y_{ni})}{y_{ni}} \right)^{-2} = \frac{y_{ni}^2}{u^2(y_{ni})} \quad (3.21)$$

Uma vez que  $y_{ni}$  é determinado pela diferença entre a contagem total observada  $y_{ti}$  e a radiação de fundo  $B_i$ , a variância de  $y_{ni}$  pode ser estimada por  $u^2(y_{ni}) = y_{ti} + B_i$  e então a expressão para cálculo dos pesos  $w_i$  passa a ser:

$$w_i^2 = \frac{y_{ni}^2}{y_{ti} + B_i} \quad (3.22)$$

### 3.3.3 Uso de resíduos para estimar incerteza

A variância comum aos dados usados no processo de ajuste de um polinômio de segundo grau pode ser determinada em função dos resíduos através da seguinte expressão:

$$s_{res}^2 = \frac{R^2}{N-3} = \frac{1}{N-3} \sum_{i=1}^N \left( y_{ni} - y_0 \exp \left[ -\frac{(c_i - c_0)^2}{2\sigma^2} \right] \right)^2 \quad (3.23)$$

onde  $s_{res}^2$  é a variância estimada e  $N-3$  é o grau de liberdade. Esta variância inclui a flutuação associada à estatística de contagem e a eventual deficiência da curva ajustada em reproduzir os dados experimentais.

Deve-se notar que a variância dada pela equação anterior não representa todas as fontes de flutuação num processo de regressão. Outra fonte é a associada à capacidade do processo de regressão em fornecer a curva que melhor representa os dados experimentais. Essa componente é dada por:

$$s_{reg}^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \left( y - y_0 \exp \left[ -\frac{(c_i - c_0)^2}{2\sigma^2} \right] \right)^2 \quad (3.24)$$

É importante observar que a equação 3.24 utiliza a diferença entre o valor da curva ajustada e a média dos valores observados experimentalmente em um dado canal. No caso de se dispor de apenas uma medição, essa média pode não estar disponível e, portanto, não seria utilizar a equação 3.24 para estimar a componente  $s_{reg}^2$ , mas apenas 3.23 para obter  $s_{res}^2$ .

A variância total  $s^2$  é a soma das duas componentes, ou seja:

$$s^2 = s_{res}^2 + s_{reg}^2 \quad (3.25)$$

Considerando que a quantidade de interesse é a área sob a curva Gaussiana, sua variância pode ser estimada por:

$$u^2(A_g) = \sum_{i=1}^N s^2 = N s^2 \quad (3.26)$$

Nesta equação, apenas os  $N$  canais centrais do fotopico contribuem porque apenas eles são usados no ajuste.

Finalmente, deve-se ressaltar que as equações 3.23 e 3.24 não levam em conta eventuais efeitos de correlações entre os dados experimentais usados no ajuste. O efeito dessa premissa será avaliado e discutido mais adiante.

## Capítulo 4

# MATERIAIS E MÉTODOS

Um sistema de medição para espectrometria gama de alta resolução é composto por um detector semicondutor de germânio hiperpuro (HPGe), uma fonte de alta tensão para polarizar o detector e um analisador multicanal para tratamento dos pulsos gerados. Atualmente, os analisadores multicanais também possuem fonte de alta tensão integrada. Os dados são coletados em um computador onde está instalado um programa que controla o multicanal e oferece recursos de tratamento do espectro coletado para obtenção de parâmetros diversos, como áreas em regiões predeterminadas do espectro.

Padrões certificados de urânio podem ser usados para calibração do sistema de medição e/ou controle de qualidade das medições. Geralmente, os padrões possuem enriquecimentos com incertezas tão baixas que podem ser consideradas desprezíveis com relação às demais fontes de incerteza que tipicamente afetam a medição por espectrometria gama (ZHAO *et al.*, 2010).

Os experimentos descritos a seguir foram realizados no Laboratório de Salvaguardas (LASAL) da CNEN com auxílio de um sistema de medição portátil e um conjunto de padrões certificados de urânio usado em diversas instalações e laboratórios internacionais. Foram coletados espectros para determinação da intensidade do fotopico 185,7 keV e estimativa da sua incerteza de acordo com as formulações apresentadas no capítulo 3.

### 4.1 Sistema de medição

O seguinte sistema de espectrometria gama foi usado nos experimentos:

- Detector HPGe planar, modelo GL0515R fabricado pela Canberra, montado com um colimador cilíndrico de tungstênio com abertura de 25 mm de diâmetro e 10 mm de profundidade.
- Multicanal portátil modelo MCA-527, fabricado pela GBS Elektronik.



- Programa de controle e aquisição de espectros WinSPEC versão 1.02.0004, desenvolvido pela GBS Elektronik.

O sistema foi ajustado de duas formas distintas, conforme parâmetros apresentados na tabela 4.1 a seguir:

Tabela 4.1 – Parâmetros de ajuste do sistema de medição.

Parâmetro	Ajuste 1	Ajuste 2
Número total de canais no espectro	4096 canais (4K)	8192 canais (8K)
Tempo de integração (Shaping time)	2 $\mu$ s	2 $\mu$ s
Calibração em energia	0,075 keV/canal	0,0375 keV/canal
Região do fotopico 185,7 keV (canais)	2454 – 2495 ( $N_p=42$ )	4910 – 4992 ( $N_p=83$ )
Região de radiação de fundo à esquerda (canais)	2449 – 2453 ( $N_b=5$ )	4900 – 4909 ( $N_b=10$ )
Região de radiação de fundo à direita (canais)	2496 – 2500 ( $N_b=5$ )	4993 – 5002 ( $N_b=10$ )

Em geral, as aplicações de medição de enriquecimento por espectrometria gama baseadas no fotopico 185,7 keV, com um sistema similar ao descrito anteriormente, adotam espectros com 4.096 (4K) canais (Ajuste 1 na tabela 4.1). O ajuste com 8.192 (8K) canais somente é adotado quando são analisados fotopicos de 1 MeV ou mais de energia. Entretanto, para fins de avaliação da influência desse parâmetro na estimativa de incerteza da área do fotopico, foram realizados experimentos com ambos ajustes.

O sistema forneceu espectros similares ao da Figura 3.1, com resolução de 680 eV no fotopico 185,7 keV. Na Figura 4.1 a seguir, pode visto em detalhe o fotopico 185,7 keV para um espectro com 4K canais e outro com 8K canais.

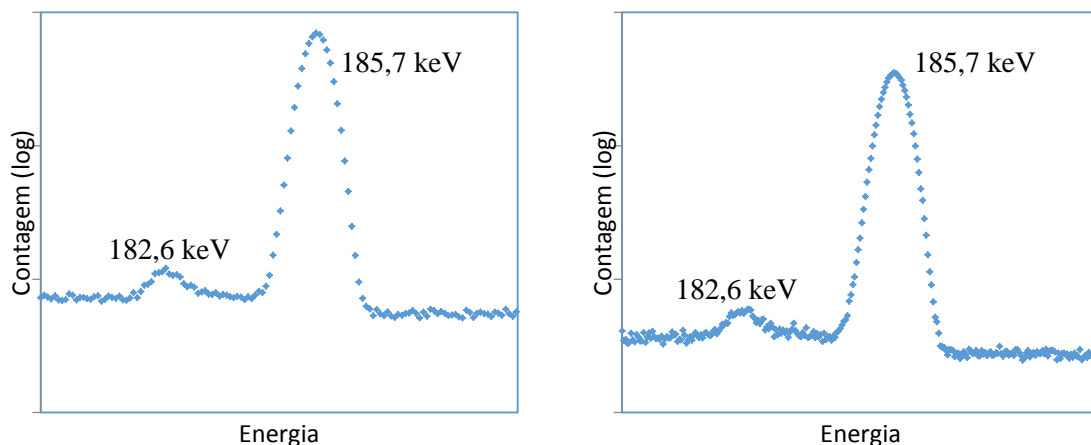


Figura 4.1 – Exemplos de fotopico 185,7 keV obtidos experimentalmente: à esquerda num espectro com 4K canais e à direita com 8K canais. Em ambos se identifica a presença do fotopico de 182,6 keV, porém bem separado do 185,7 keV.

## 4.2 Padrões de urânio

Todos os espectros foram coletados a partir de um conjunto de padrões certificados de urânio código SRM-969 (CARPENTER *et al.*, 1986), composto por cinco latas cilíndricas de alumínio seladas contendo cada uma cerca de 200 g de pó de  $U_3O_8$  compactado, com enriquecimentos nominais entre 0,31 e 4,46 % em massa de  $^{235}U$ . A tabela 4.2 apresenta os valores certificados de enriquecimento para cada padrão e as respectivas incertezas. No anexo 2 está reproduzida a cópia do certificado correspondente. Este conjunto foi fabricado em 1986 através de um projeto executado por laboratórios dos EUA e da comunidade europeia. Suas especificações foram cuidadosamente definidas de forma a torná-lo adequado para calibração de sistemas de medição de enriquecimento a partir do fotopico 185,7 keV. Atualmente, diversas instituições e laboratórios internacionais, incluindo a IAEA e a ABACC, utilizam este conjunto para calibração de sistemas de medição usados em salvaguardas e controle de materiais nucleares.

Tabela 4.2 – Valores certificados de enriquecimento do conjunto de padrões SRM-969.

Padrão	031	071	194	295	446
Enriquecimento	0,3166	0,7119	1,9420	2,9492	4,4623
Incerteza	0,0001	0,0003	0,0007	0,0011	0,0016

As incertezas indicadas na tabela 4.2 correspondem à metade dos valores apresentados no certificado (Anexo 2), pois nele as incertezas expandidas apresentadas consideram um fator de abrangência igual a 2.

### **4.3 Procedimentos experimentais**

Cada padrão foi posicionado de modo a ter seu eixo alinhado com o eixo do detector e com o fundo da lata em contato com a abertura do colimador, conforme ilustrado na Figura 4.2. De modo a possibilitar a avaliação estatística da intensidade do fotopico 185,7 keV, cada padrão foi medido com quatro ajustes de tempo vivo diferentes: 5, 10, 30 e 60 minutos. Os dois menores tempos (curtos) são tipicamente usados em medições realizadas durante atividades de campo, onde o tempo disponível para realização das tarefas é limitado. Já os dois maiores tempos (longos) são mais comuns em medições realizadas em laboratório.

Foram coletadas séries com quarenta espectros cada, adquiridos em sequência, para cada padrão, ajuste do sistema de medição (Tabela 4.1) e tempo de contagem. O padrão não foi fisicamente reposicionado entre sucessivas medições de uma mesma série. Portanto, um total de 1600 espectros foram coletados. Cada espectro foi analisado para determinação da área total, radiação de fundo e área líquida no fotopico 185,7 keV, incluindo a respectiva incerteza estimada. O número de quarenta repetições por série possibilita o cálculo de desvios padrão com incerteza relativa da ordem de 0,1 % se predominarem os efeitos randômicos associados apenas à estatística de contagem. Com isso, não se espera influência significativa do tamanho da população de dados experimentais nas avaliações de incerteza realizadas. Planilhas desenvolvidas em Microsoft Excel foram usadas como ferramenta de cálculo, ou seja, não foi usado um programa específico de tratamento de espectros gama para obtenção e avaliação de resultados.



Figura 4.2 – Arranjo experimental para coleta de espectros. À esquerda pode ser visto um padrão em contato com o colimador do detector e deitada sobre um suporte de altura ajustável.

## Capítulo 5

# RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os espectros coletados foram analisados para determinação da radiação de fundo, área total, área líquida e respectivas incertezas no fotopico 185,7 keV. Para cada série com 40 espectros, foi determinada a média e o desvio padrão de cada um desses parâmetros. Covariâncias entre algumas das grandezas usadas nos modelos matemáticos foram estimadas. Os resultados, consolidados por série, são apresentados ao longo deste capítulo na forma de tabelas e/ou gráficos.

### 5.1 Radiação de fundo

A radiação de fundo foi determinada através das equações 3.5 (método de integração direta) e 3.8 (GUNNINK, 1978). Sua variância foi estimada através da equação 3.6. As tabelas 5.1 e 5.2 apresentam os valores médios por série, assim como os respectivos desvios padrão. Os valores entre parêntesis correspondem à diferença percentual relativa entre a média das incertezas estimadas e o desvio padrão.

Tabela 5.1 – Valores de média e desvio padrão para a radiação de fundo, para cada série de medições coletadas com espectros de 4K canais. O número entre parêntesis é a diferença percentual relativa entre a média das incertezas estimadas e o desvio padrão.

Em cada série, os resultados obtidos pelo método de integração direta estão sobre os obtidos pelo método de Gunnink.

Padrão	5 min	10 min	30 min	60 min
4.46	2309 ± 91 (8)	4581 ± 172 (-19)	13808 ± 288 (-17)	27506 ± 357 (-5)
	2358 ± 93 (6)	4678 ± 180 (-23)	14100 ± 299 (-19)	28084 ± 377 (-10)
2.95	2092 ± 86 (8)	4184 ± 118 (13)	12651 ± 218 (6)	25274 ± 294 (11)
	2116 ± 87 (7)	4249 ± 119 (11)	12842 ± 226 (2)	25663 ± 303 (7)
1.94	1980 ± 77 (19)	4055 ± 106 (23)	12138 ± 206 (10)	24143 ± 337 (-5)
	2001 ± 78 (17)	4100 ± 110 (18)	12262 ± 213 (6)	24403 ± 337 (-6)
0.71	1929 ± 87 (3)	3835 ± 142 (-11)	11476 ± 247 (-11)	22937 ± 269 (16)
	1941 ± 90 (0)	3847 ± 138 (-8)	11550 ± 258 (-15)	23050 ± 287 (8)
0.31	1869 ± 85 (4)	3733 ± 122 (3)	11322 ± 201 (9)	22701 ± 321 (-4)
	1872 ± 83 (6)	3739 ± 124 (1)	11348 ± 206 (6)	22743 ± 311 (-1)

Tabela 5.2 – Valores de média e desvio padrão para a radiação de fundo, para cada série de medições coletadas com espectros de 8K canais. O número entre parêntesis é a diferença percentual relativa entre a média das incertezas estimadas e o desvio padrão. Em cada série, os resultados obtidos pelo método de integração direta estão sobre os obtidos pelo método de Gunnink.

Padrão	5 min	10 min	30 min	60 min
4.46	$2271 \pm 84$ (15)	$4538 \pm 144$ (-5)	$13700 \pm 188$ (27)	$27268 \pm 333$ (1)
	$2273 \pm 88$ (11)	$4550 \pm 145$ (-6)	$13745 \pm 189$ (26)	$27353 \pm 336$ (0)
2.95	$2090 \pm 81$ (15)	$4222 \pm 119$ (11)	$12471 \pm 215$ (6)	$25057 \pm 321$ (0)
	$2094 \pm 81$ (15)	$4230 \pm 119$ (11)	$12501 \pm 217$ (5)	$25099 \pm 320$ (1)
1.94	$2025 \pm 93$ (-1)	$4051 \pm 126$ (3)	$12102 \pm 196$ (15)	$24234 \pm 340$ (-7)
	$2029 \pm 91$ (1)	$4056 \pm 128$ (1)	$12112 \pm 194$ (16)	$24278 \pm 346$ (-8)
0.71	$1892 \pm 97$ (-8)	$3862 \pm 136$ (-7)	$11520 \pm 238$ (-8)	$23116 \pm 293$ (6)
	$1898 \pm 91$ (-2)	$3861 \pm 136$ (-7)	$11541 \pm 232$ (-6)	$23124 \pm 297$ (4)
0.31	$1878 \pm 71$ (24)	$3813 \pm 134$ (-6)	$11438 \pm 161$ (35)	$22733 \pm 297$ (3)
	$1874 \pm 71$ (24)	$3817 \pm 134$ (-6)	$11444 \pm 162$ (34)	$22740 \pm 300$ (3)

Os valores de radiação de fundo obtidos pelo método de Gunnink são em geral ligeiramente superiores aos obtidos pelo método de integração direta. Para as medições com 4K canais, observam-se diferenças de até 2,1 %, enquanto que para medições com 8K canais as diferenças chegam a 0,3 %. Essas diferenças ocorrem porque os perfis das curvas de radiação de fundo são diferentes, conforme visto nas Figuras 3.2 e 3.3. Os dois métodos apresentam resultados parecidos, sendo que a coleta de espectros com 8K canais tende a minimizar ainda mais a diferença entre eles.

Os dois métodos também apresentam variâncias muito parecidas, mas é importante ressaltar que os parâmetros  $B_l$  e  $B_h$  nas equações 3.5 e 3.7 devem ser os mesmos para que isso ocorra. A equação 3.6 mostra que esses parâmetros são muito importantes para estimativa da incerteza.

A estimativa da incerteza da radiação de fundo determinada através da equação 3.6 apresenta diferenças que chegaram a 23 % com relação ao desvio padrão experimental para as séries com 4K canais e 35 % para as séries com 8K canais. Entretanto, a média geral foi de cerca de 3 % para 4K canais e 6 % para 8K, independente do método escolhido. Ou seja, em geral a equação 3.6 resulta em incertezas superestimadas. Esse efeito pode ser pouco importante ou mesmo desprezível se a radiação de fundo é componente minoritária da área total do fotopico. Entretanto, se

o inverso ocorre, deve-se esperar uma importante superestimativa de incerteza se a equação 3.6 for usada, em especial para espectros com 8K canais. O ajuste com 4K canais deve ser preferencialmente adotado nesses casos.

O método de Gunnink foi adotado para os cálculos de área líquida apresentados na seção 5.3 por utilizar um perfil para a radiação de fundo mais realista.

## 5.2 Área total sob o fotopico

A área total foi determinada através da equação 3.10 e sua variância foi estimada através da equação 3.11. As tabelas 5.3 e 5.4 apresentam os valores médios por série, assim como os respectivos desvios padrão. Os valores entre parêntesis correspondem à diferença relativa entre a média das incertezas estimadas e o desvio padrão.

Tabela 5.3 – Valores de média e desvio padrão para a área total no fotopico, para cada série de medições coletadas com espectros de 4K canais. O número entre parêntesis é a diferença percentual relativa entre a média das incertezas estimadas e o desvio padrão.

Padrão	5 min	10 min	30 min	60 min
4.46	56514 ± 280 (-15)	113083 ± 349 (-4)	338678 ± 878 (-34)	677663 ± 861 (-4)
2.95	37912 ± 186 (5)	75890 ± 289 (-5)	227487 ± 386 (24)	454854 ± 674 (0)
1.94	25600 ± 173 (-7)	51233 ± 226 (0)	153590 ± 399 (-2)	307202 ± 400 (39)
0.71	10581 ± 100 (2)	21117 ± 157 (-8)	63438 ± 285 (-12)	126789 ± 314 (14)
0.31	5721 ± 79 (-5)	11508 ± 123 (-13)	34474 ± 198 (-6)	68887 ± 316 (-17)

Tabela 5.4 – Valores de média e desvio padrão da área total no fotopico, para cada série de medições coletadas com espectros de 8K canais. O número entre parêntesis é a diferença percentual relativa entre a média das incertezas estimadas e o desvio padrão.

Padrão	5 min	10 min	30 min	60 min
4.46	$56571 \pm 213$ (12)	$113250 \pm 329$ (2)	$339558 \pm 473$ (23)	$679042 \pm 958$ (-14)
2.95	$37980 \pm 199$ (-2)	$75946 \pm 262$ (5)	$228058 \pm 484$ (-1)	$455827 \pm 492$ (37)
1.94	$25650 \pm 165$ (-3)	$51334 \pm 262$ (-14)	$154082 \pm 380$ (3)	$308033 \pm 577$ (-4)
0.71	$10593 \pm 145$ (-29)	$21181 \pm 129$ (13)	$63599 \pm 236$ (7)	$127133 \pm 350$ (2)
0.31	$5745 \pm 79$ (-4)	$11498 \pm 79$ (35)	$34602 \pm 166$ (12)	$69184 \pm 253$ (4)

De modo geral, as tabelas 5.3 e 5.4 apresentam valores de área total e respectivo desvio padrão similares, mostrando que não há influência significativa associada ao uso de 4K ou 8K canais. Embora em algumas séries a diferença relativa entre a incerteza estimada e o desvio padrão correspondente tenha sido de cerca de 40 %, se nota que são casos isolados, não sendo possível identificar algum tipo de tendência com relação a algum parâmetro específico, como o tempo de contagem ou o enriquecimento. Além disso, a média dessas diferenças foi -2,4 % para medições com 4K canais e 4,2 % para 8K canais, ambas com um desvio padrão de 3,5 %. Ou seja, pode-se dizer que a equação 3.11 forneceu estimativas de incerteza consistentes com as observações experimentais tanto para os espectros com 4K quanto 8K canais. Conforme já mencionado na seção 5.1, aqui também deve ser ressaltado que a aplicabilidade da equação 3.11 deve ser reavaliada se a área total for dominada pela contribuição da radiação de fundo, o que não ocorreu nos experimentos realizados.

Alguns aspectos interessantes relacionados à equação 3.11 devem ser examinados, em particular as condições nas quais ela se baseia. A primeira assume que as contagens observadas nos canais que constituem o fotopico seguem uma distribuição de Poisson. A segunda pressupõe que as correlações entre essas contagens são desprezíveis. Para verificar a validade dessas premissas, covariâncias entre as contagens em diferentes canais foram estimadas. Para isso, a região do fotopico foi dividida em duas metades, uma à esquerda (menores energias) e outra à direita (maiores energias) do centroide, sendo que este não foi incluído em nenhuma das metades para que as duas partes ficassem tão simétricas quanto possível (ver Figura 5.1).



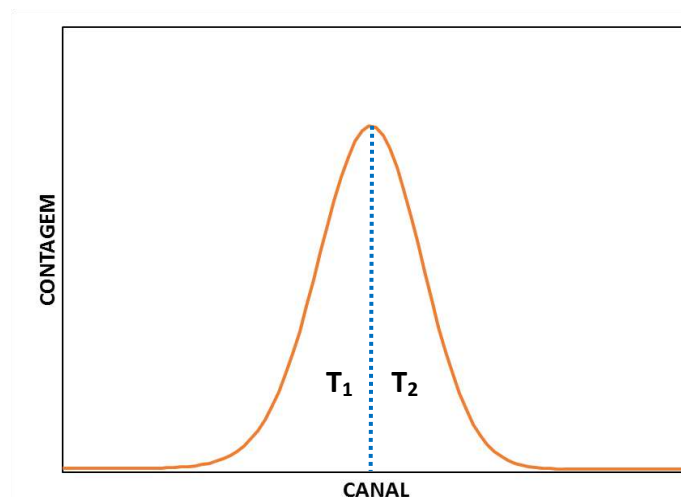


Figura 5.1 – Coeficientes de correlação entre as áreas totais do fotopico à esquerda e à direita do centroide.

O coeficiente de correlação entre as áreas totais nas duas metades  $T_1$  e  $T_2$  foi determinado. Em todas as séries se obteve valores negativos, conforme mostram os gráficos das Figuras 5.2 e 5.3 para as séries de espectros com 4K e 8K canais, respectivamente. As medições do padrão de maior enriquecimento, e que correspondem aos fotopicos mais intensos, apresentaram correlação mais forte, com coeficientes entre -0,8 e -0,9. Os espectros coletados a partir do padrão de menor enriquecimento apresentaram correlação mais branda, porém ainda importante, com valores entre -0,2 e -0,6. Esses resultados indicam que existe correlação significativa entre as contagens observadas nos canais que constituem o fotopico. Embora fotopicos intensos favoreçam a determinação de suas áreas com menores incertezas, a estimativa dessas incertezas através da equação 3.11 é fortemente carregada de correlação.

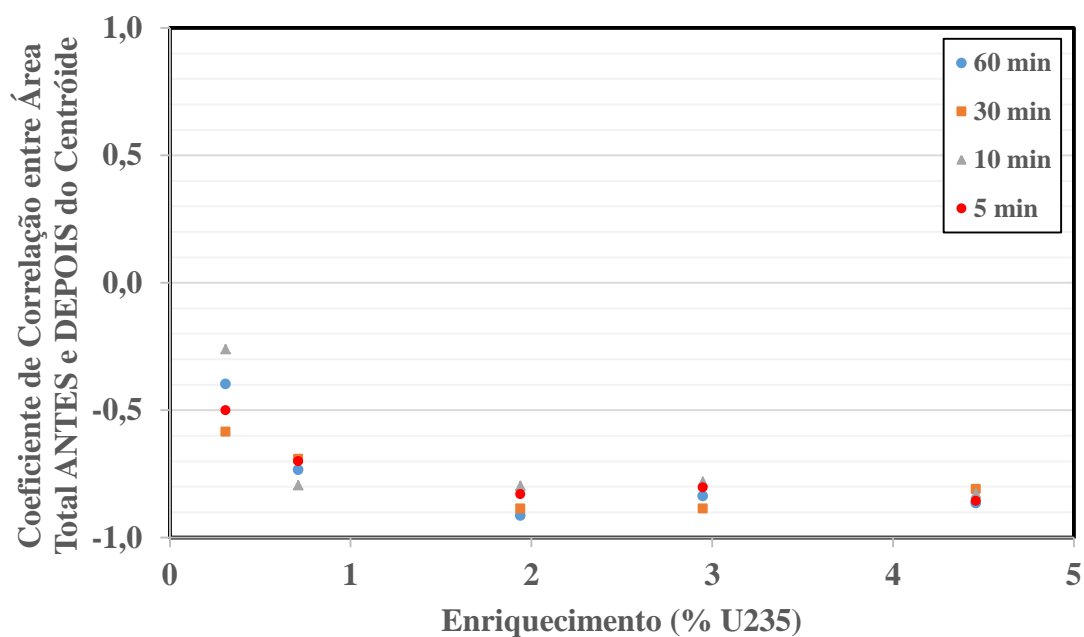


Figura 5.2 – Coeficientes de correlação entre as áreas totais do fotopico à esquerda e à direita do centroide para séries de espectros com 4K canais.

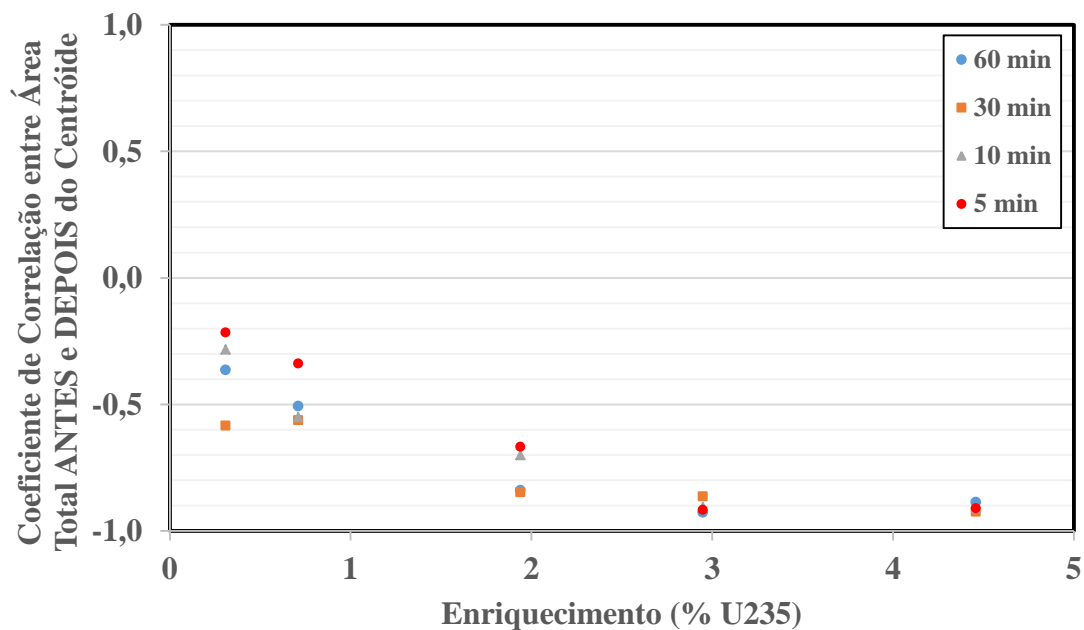


Figura 5.3 – Coeficientes de correlação entre as áreas totais do fotopico à esquerda e à direita do centroide para séries de espectros com 8K canais.

Mesmo constatando-se o importante efeito da correlação, os experimentos mostraram que a equação 3.11 forneceu estimativas de incerteza aceitáveis sem qualquer cálculo de correlação. Para esclarecer essa questão, avaliou-se a validade da premissa de distribuição de Poisson para as contagens totais observadas nos canais que constituem o fotopico. Se tal premissa fosse válida, o desvio padrão experimental da contagem em um determinado canal tenderia ao valor da raiz quadrada dessa mesma contagem. A figura 5.4 mostra uma representação gráfica dessa comparação.

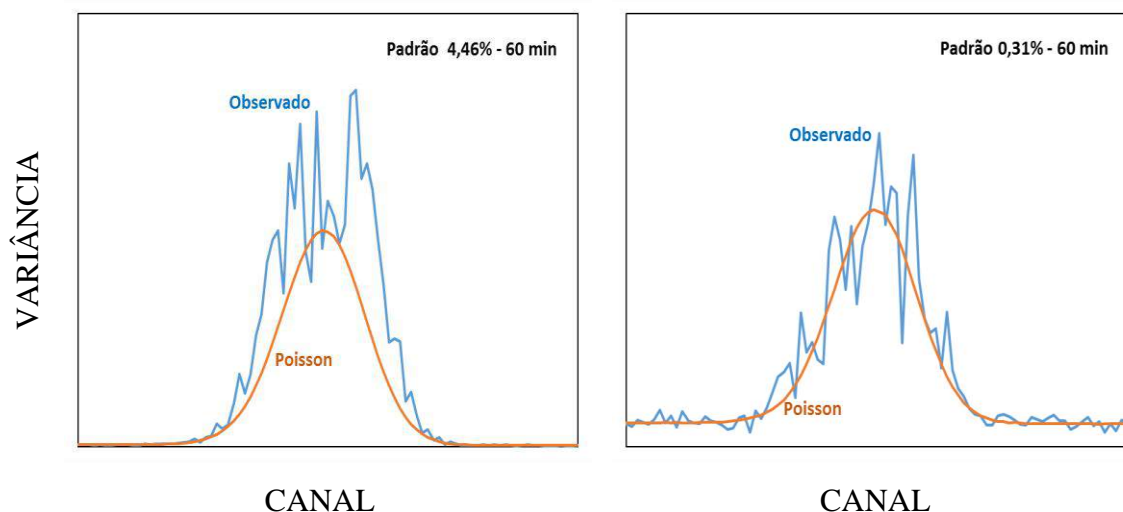


Figura 5.4 – Comparação entre a variância experimental (curva irregular) e a previsão do modelo de Poisson (curva regular) como estimativas da variância das contagens por canal. O caso à esquerda, que corresponde ao padrão de maior enriquecimento, apresenta maior discrepância quanto ao modelo de Poisson. As escalas verticais estão ajustadas para melhor comparação visual entre os dois casos.

Nos dois casos a curva mais irregular representa a variância experimental das contagens observadas em cada canal, enquanto que a curva em forma de Gaussiana representa a variância estimada de acordo com o modelo de Poisson. Enquanto que fora do fotopico as curvas são praticamente coincidentes, na região do fotopico as variâncias observadas são sistematicamente maiores que as variâncias estimadas segundo o modelo de Poisson. As diferenças são mais acentuadas para os espectros coletados a partir do padrão de maior enriquecimento, independentemente do tempo de contagem. Ou seja, a premissa de distribuição de Poisson nos canais que compõem o fotopico não pode ser considerada válida para qualquer condição de medição.

A conclusão é que o efeito da correlação negativa entre as contagens nos canais é de certa forma compensado pelo incremento das incertezas observadas com relação ao previsto pelo modelo de Poisson.

### 5.3 Área líquida sob o fotopico

A área líquida foi determinada pelo método de integração direta através da equação 3.9 e sua incerteza estimada através da equação 3.12. As tabelas 5.5 e 5.6 apresentam os valores médios por série, assim como os respectivos desvios padrão. Os valores entre parêntesis correspondem à diferença percentual relativa entre a média das incertezas estimadas e o desvio padrão.

Os resultados são também visualizados nos gráficos das Figuras 5.5 e 5.6, que apresentam a razão entre as incertezas estimadas e os correspondentes desvios padrão das áreas líquidas em cada série, para os espectros com 4K e 8K canais, respectivamente. A incerteza associada à razão foi calculada através da lei de propagação de incertezas (equação 3.1), assumindo que a correlação é desprezível e que a incerteza relativa associada ao desvio padrão da área líquida em uma dada série é de 0,1 %. Nos gráficos não vê nitidamente as barras de erro resultantes desse cálculo devido às reduzidas magnitudes.

Tabela 5.5 – Valores de média e desvio padrão da área líquida pelo método de integração direta para séries de medições coletadas com espectros de 4K canais. O valor entre parêntesis é a diferença percentual relativa entre a média das incertezas estimadas e o desvio padrão.

Padrão	5 min	10 min	30 min	60 min
4.46	$54156 \pm 259$ (-1)	$108406 \pm 404$ (-10)	$324578 \pm 914$ (-31)	$649579 \pm 910$ (-2)
2.95	$35796 \pm 202$ (7)	$71641 \pm 326$ (-6)	$214645 \pm 438$ (21)	$429191 \pm 735$ (2)
1.94	$23599 \pm 199$ (-7)	$47133 \pm 254$ (3)	$141328 \pm 453$ (0)	$282799 \pm 477$ (34)
0.71	$8640 \pm 147$ (-7)	$17270 \pm 201$ (-4)	$51888 \pm 389$ (-14)	$103739 \pm 443$ (7)
0.31	$3849 \pm 113$ (3)	$7769 \pm 177$ (-7)	$23127 \pm 251$ (14)	$46144 \pm 396$ (2)

Tabela 5.6 – Valores de média e desvio padrão da área líquida pelo método de integração direta para séries de medições coletadas com espectros de 8K canais. O valor entre parêntesis é a diferença percentual relativa entre a média das incertezas estimadas e o desvio padrão.

Padrão	5 min	10 min	30 min	60 min
4.46	54298 ± 238 (8)	108700 ± 330 (10)	325812 ± 498 (26)	651689 ± 1074 (-17)
2.95	35886 ± 192 (13)	71716 ± 269 (13)	215556 ± 569 (-7)	430728 ± 575 (30)
1.94	23621 ± 189 (-2)	47278 ± 284 (-8)	141970 ± 459 (-2)	283755 ± 580 (10)
0.71	8696 ± 166 (-18)	17320 ± 184 (5)	52058 ± 338 (-1)	104009 ± 468 (1)
0.31	3871 ± 118 (-1)	7682 ± 153 (8)	23158 ± 239 (20)	46444 ± 379 (7)

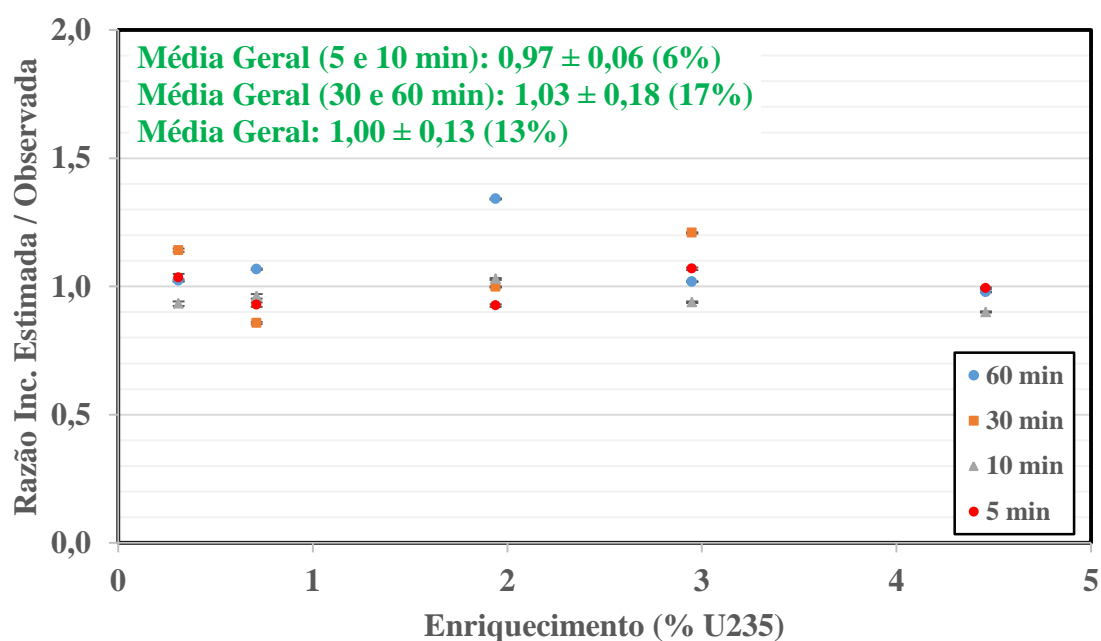


Figura 5.5 – Razão entre a incerteza estimada e a observada para a área líquida em espectros com 4K canais pelo método de integração direta. As barras de erro são muito pequenas para visualização.

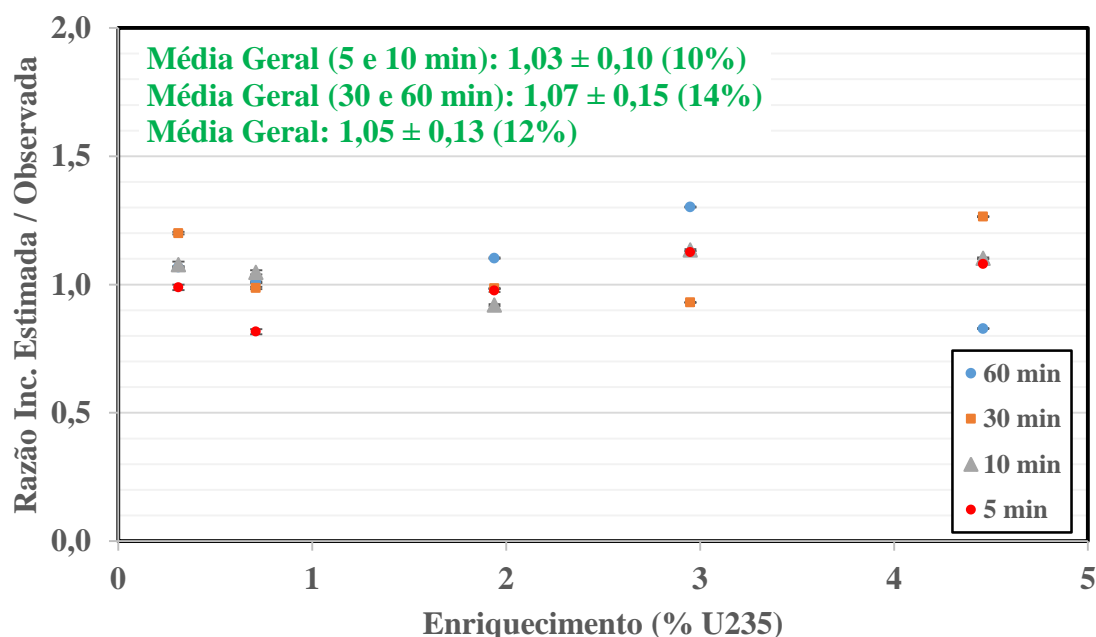


Figura 5.6 – Razão entre a incerteza estimada e a observada para a área líquida em espectros com 8K canais pelo método de integração direta. As barras de erro são muito pequenas para visualização.

As tabelas 5.5 e 5.6 apresentam valores de área líquida e respectivo desvio padrão similares. As diferenças relativas entre as incertezas estimadas e o desvio padrão correspondente chegam a cerca de 35 % para séries individuais com tempo de contagem mais longo. Ou seja, no método de integração direta medições longas são sujeitas a variações mais intensas no que diz respeito à estimativa de incerteza da área líquida. Ainda assim, a razão média geral, computada para todas as séries juntas, é estatisticamente igual a 1, tanto para espectros com 4K canais quanto 8K canais (ver valores indicados na parte superior das Figuras 5.5 e 5.6). O coeficiente de variação máximo das estimativas de incerteza em séries individuais foi de 1,4 % para 4K canais e 1,1 % para 8K canais, indicando que o método tem boa estabilidade nesse quesito.

A área líquida também foi determinada através da curva Gaussiana ajustada aos dados experimentais por mínimos quadrados (equação 3.14) e sua incerteza estimada através da equação 3.18. As tabelas 5.7 e 5.8 apresentam os valores médios em cada série, assim como os respectivos desvios padrão. Os valores entre parêntesis correspondem à diferença relativa entre a média das incertezas estimadas e o desvio padrão.

Os resultados são também visualizados nos gráficos das Figuras 5.7 e 5.8, que apresentam a razão entre as incertezas estimadas e os correspondentes desvios padrão das áreas líquidas em cada série, para os espectros com 4K e 8K canais, respectivamente. A incerteza associada à razão foi calculada através da lei de propagação de incertezas (equação 3.1), assumindo que a correlação é desprezível e que a incerteza relativa associada ao desvio padrão da área líquida em uma dada série é de 0,1 %. Desta vez, já se vê com facilidade as barras de erro resultantes desse cálculo.

Tabela 5.7 – Média e desvio padrão da área líquida pelo método de mínimos quadrados para séries de medições coletadas com espectros de 4K canais. O número entre parêntesis é a diferença relativa entre a média das incertezas estimadas e o desvio padrão.

Padrão	5 min	10 min	30 min	60 min
4.46	$53959 \pm 314$ (12)	$108036 \pm 482$ (6)	$323143 \pm 1082$ (-4)	$647011 \pm 1034$ (70)
2.95	$35656 \pm 246$ (8)	$71292 \pm 414$ (-3)	$213752 \pm 660$ (22)	$427436 \pm 797$ (77)
1.94	$23469 \pm 236$ (-8)	$46907 \pm 354$ (-5)	$140719 \pm 536$ (17)	$281546 \pm 754$ (33)
0.71	$8614 \pm 138$ (3)	$17252 \pm 203$ (-1)	$51702 \pm 305$ (15)	$103362 \pm 441$ (18)
0.31	$3834 \pm 106$ (-6)	$7739 \pm 185$ (-22)	$23004 \pm 271$ (-11)	$46059 \pm 389$ (-7)

Tabela 5.8 – Média e desvio padrão da área líquida pelo método de mínimos quadrados para séries de medições coletadas com espectros de 8K canais. O número entre parêntesis é a diferença relativa entre a média das incertezas estimadas e o desvio padrão.

Padrão	5 min	10 min	30 min	60 min
4.46	54003 ± 366 (-1)	108149 ± 483 (3)	324143 ± 824 (22)	648354 ± 1263 (24)
2.95	35718 ± 290 (1)	71385 ± 418 (-4)	214456 ± 632 (21)	428422 ± 889 (33)
1.94	23469 ± 200 (20)	47026 ± 405 (-18)	141211 ± 569 (13)	282344 ± 781 (22)
0.71	8651 ± 179 (-16)	17291 ± 170 (23)	51892 ± 373 (0)	103360 ± 450 (16)
0.31	3881 ± 119 (-8)	7684 ± 140 (3)	23110 ± 200 (33)	45998 ± 340 (6)

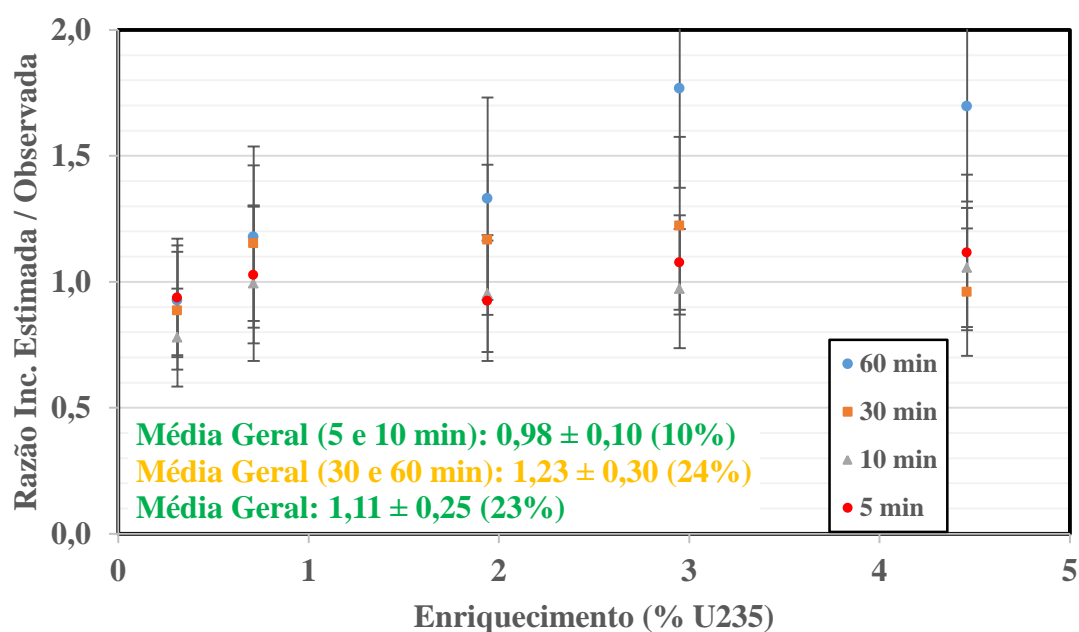


Figura 5.7 – Razão entre a incerteza estimada e a observada para a área líquida em espectros com 4K canais pelo método de ajuste da curva Gaussiana por mínimos quadrados.



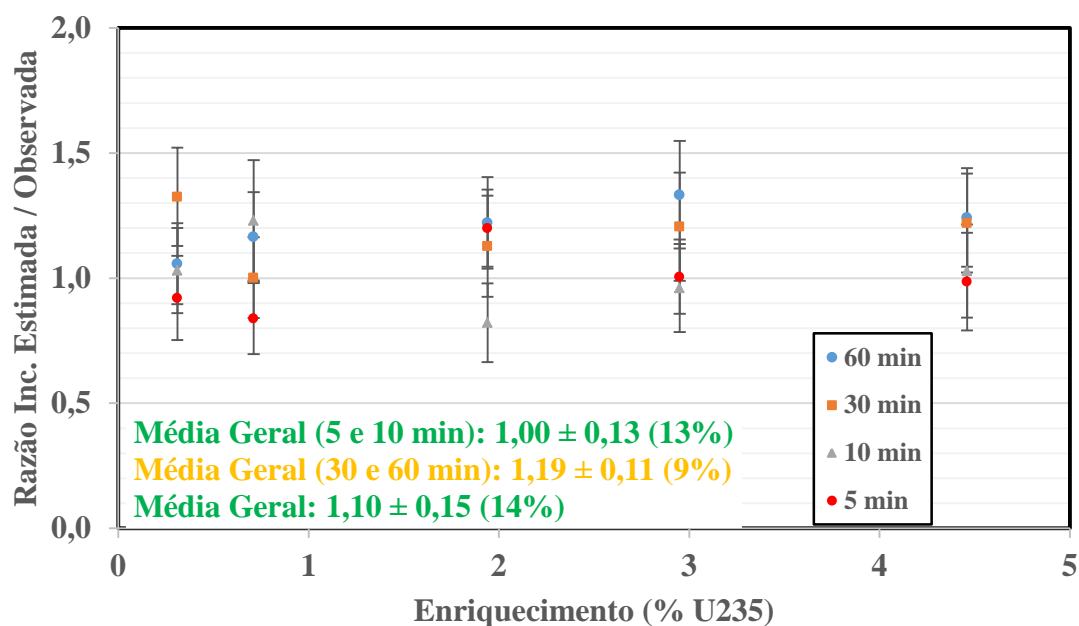


Figura 5.8 – Razão entre a incerteza estimada e a observada para a área líquida em espectros com 8K canais pelo método de ajuste da curva Gaussiana por mínimos quadrados.

As tabelas 5.7 e 5.8 mostram que, de forma análoga ao método de integração direta, o método baseado na curva Gaussiana ajustada resulta valores de área líquida e respectivo desvio padrão similares para 4K ou 8K canais. Entretanto, as diferenças relativas entre as incertezas estimadas e o desvio padrão apresentam comportamento diferente, atingindo patamares de até 77 % para espectros com 4K canais. Para espectros com 8K, já se observa comportamento menos instável. As medições com tempos de contagem mais longos (30 e 60 minutos) tendem a resultar em incertezas superestimadas, em particular para espectros com 4K canais coletados dos padrões com os maiores enriquecimentos, onde as superestimativas superaram os 70 %. Portanto, a coleta de espectros com mais canais resulta em estimativas de incerteza através da equação 3.18 mais confiáveis. Nota-se também que, de forma totalmente oposta ao verificado com o método de integração direta, o coeficiente de variação das incertezas estimadas em uma dada série atingiu níveis elevados, entre 20 e 30 % para espectros com 4K canais e de 10 a 20 % para espectros com 8K canais. Por essa razão as barras de erro nas Figuras 5.7 e 5.8 são perfeitamente visíveis. A razão média geral, computada para todas as séries juntas, é estatisticamente igual a 1, tanto para espectros com 4K canais quanto 8K canais (ver valores indicados na parte inferior das Figuras 5.7 e 5.8,

respectivamente). Entretanto, na Figura 5.7 se observa claramente que as séries de maior tempo de contagem apresentam razões bem acima das outras.

#### 5.4 Uso de resíduos para estimar a incerteza

A incerteza da área líquida em cada medição individual foi estimada pelo método de resíduos através das equações 3.23 e 3.26. Utilizando o conjunto de 40 medições em cada série, foi possível também estimar a incerteza incluindo a componente dada pela 3.24. A tabela 5.9 apresenta a diferença relativa entre os valores médios das estimativas em cada série e os respectivos desvios padrão das áreas líquidas, os quais constam nas tabelas 5.7 e 5.8. Os valores fora dos parêntesis correspondem às diferenças resultantes da aplicação das equações 3.23 e 3.26, sem a contribuição do termo da equação 3.24. Já os valores entre parêntesis incluem essa contribuição.

Os resultados são visualizados nas Figuras 5.9 e 5.10 através da razão entre as incertezas estimadas e os correspondentes desvios padrão das áreas para os espectros com 4K canais. As Figuras 5.11 e 5.12 apresentam os mesmos dados para os espectros com 8K canais.

Tabela 5.9 – Diferença (%) entre a incerteza estimada através de resíduos e o correspondente desvio padrão da área sob a curva Gaussiana. Os valores entre parêntesis correspondem à diferença entre a incerteza total e o mesmo desvio padrão.

Resultados para espectros com 8K canais estão abaixo dos obtidos com 4K canais.

Padrão	5 min	10 min	30 min	60 min
4.46	-27 (-2)	-32 (-17)	-39 (-22)	7 (20)
	-40 (-27)	-37 (-26)	-27 (-18)	-26 (-17)
2.95	-29 (-15)	-36 (-20)	-22 (-9)	11 (23)
	-39 (-26)	-42 (-30)	-28 (-16)	-21 (-9)
1.94	-40 (-26)	-38 (-27)	-25 (-5)	-15 (0)
	-27 (-19)	-50 (-45)	-32 (-21)	-28 (-22)
0.71	-35 (-26)	-37 (-25)	-27 (-18)	-25 (-19)
	-51 (-47)	-27 (-22)	-41 (-36)	-31 (-25)
0.31	-42 (-34)	-51 (-48)	-44 (-37)	-42 (-37)
	-48 (-45)	-40 (-39)	-23 (-18)	-37 (-35)

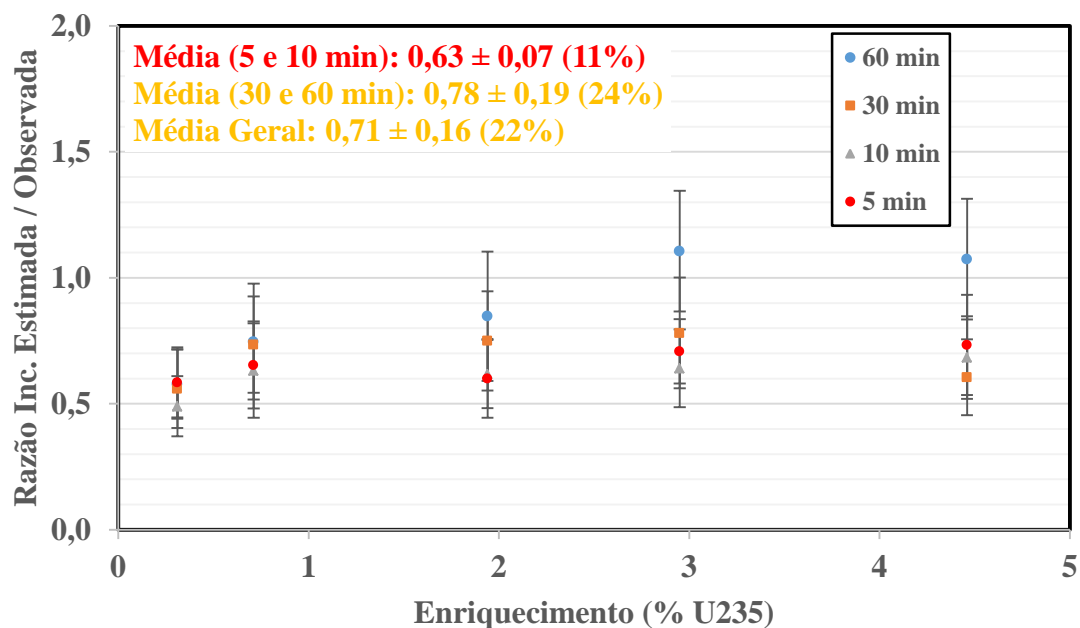


Figura 5.9 – Razão entre a incerteza estimada através de resíduos e o desvio padrão da área sob a curva Gaussiana para espectros com 4K canais.

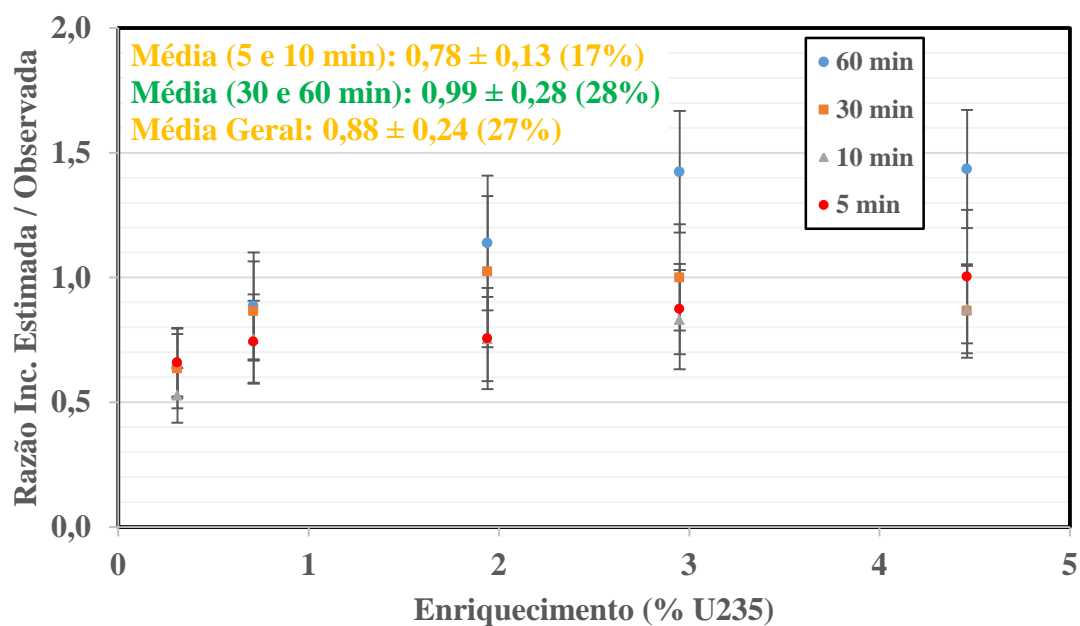


Figura 5.10 – Razão entre a incerteza total estimada e o desvio padrão da área sob a curva Gaussiana para espectros com 4K canais.

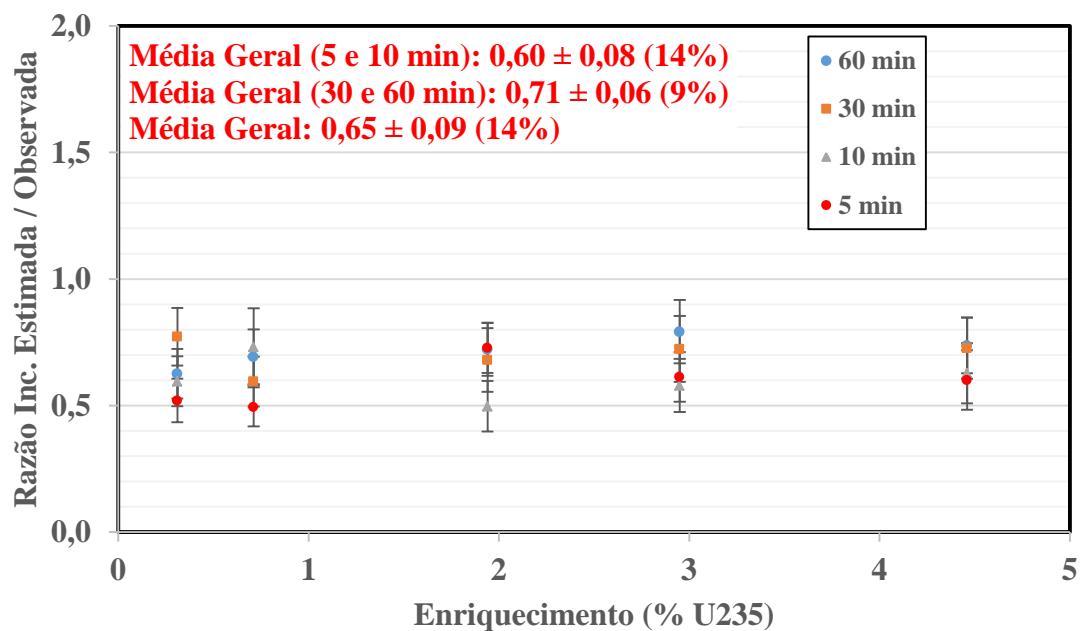


Figura 5.11 – Razão entre a incerteza estimada através de resíduos e o desvio padrão da área sob a curva Gaussiana para espectros com 8K canais.

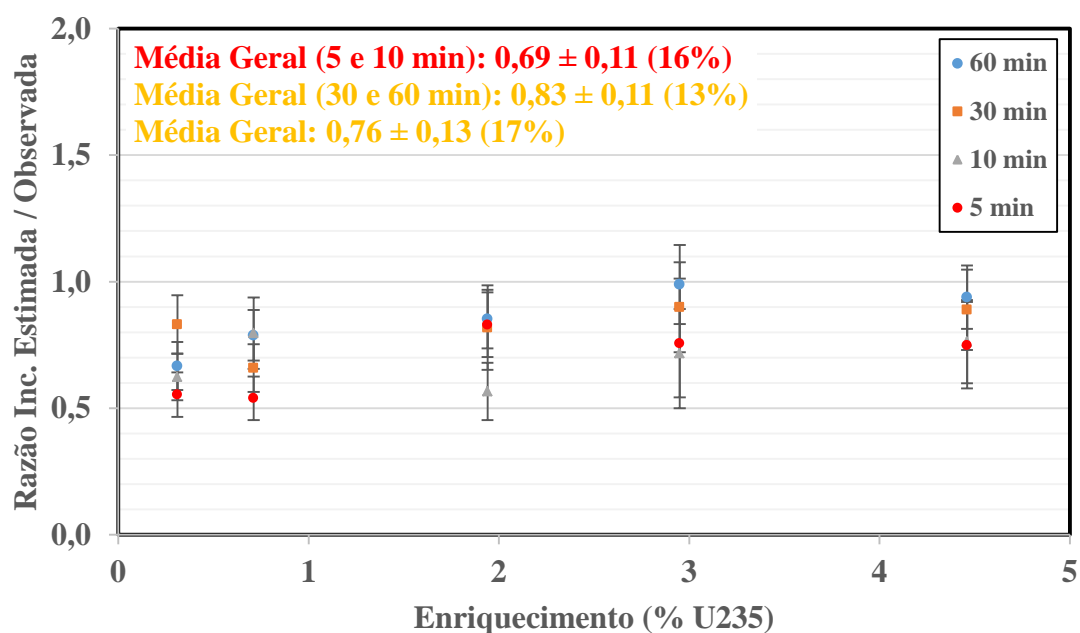


Figura 5.12 – Razão entre a incerteza total estimada e o desvio padrão da área sob a curva Gaussiana para espectros com 8K canais.

As Figuras 5.9 a 5.11 indicam que as incertezas determinadas com base em resíduos tendem a ser subestimadas de 30 a 35 %. Essa discrepância diminui para 12 a 24 % quando se usa inclui a componente representada pela equação 3.24. Barras de erros menores nas Figuras 5.11 e 5.12 (4K canais) do que nas Figuras 5.9 e 5.10 (8K canais) indicam que espectros com mais canais resultam em estimativas de incerteza mais estáveis.

Observa-se também que a contribuição de incerteza advinda do modelo de regressão pode ser significativa. As Figuras 5.9 a 5.11 indicam redução do nível de subestimação de incertezas em 11 pontos percentuais se essa contribuição é levada em conta nos espectros de 4K canais e 17 pontos para 8K canais (ver valores indicados na parte superior figuras). Ou seja, o uso de resíduos em medições individuais pode resultar em incertezas significativamente subestimadas, em particular para espectros com menos canais. O uso de mais canais pode diminuir esse efeito, mas deverá eliminá-lo totalmente.

# Capítulo 6

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos a partir dos experimentos realizados indicam que as estimativas de incerteza na determinação da área do fotopico 185,7 keV são sujeitas a correlações significativas entre as contagens observadas nos canais que compõem o fotopico. Dependendo das condições de medição e do método de análise empregado, essas correlações podem ter impacto relevante, o qual, se não for quantificado, pode resultar em incertezas superestimadas ou subestimadas em níveis acima de 10 %. No caso de medições individuais, a limitação de informações disponíveis sobre o comportamento estatístico do sistema de medição tende a diminuir ainda mais os recursos para quantificar correlações.

O método de integração direta, além de ser o de mais simples implementação computacional, é o que produz as estimativas mais confiáveis e mais estáveis. No caso de medições com longo tempo de contagem, as incertezas tendem a ser superestimadas, porém em níveis que em geral não comprometem a qualidade do resultado ( $< 10\%$ ). O método, entretanto, não pode ser usado para aplicações com fotopicos de outras energias que possuem interferentes significativos ou deformações importantes advindas de fenômenos associados ao processo de detecção. Nesses casos, devem ser usados métodos mais sofisticados para separação dos componentes indesejados e posterior determinação da área líquida.

A técnica de regressão para ajuste de uma curva Gaussiana aos dados experimentais e determinação de áreas e incertezas a partir de expressões analíticas que usam os parâmetros resultantes do ajuste se mostrou capaz de fornecer estimativas aceitáveis, em especial para medições de curta duração. Por outro lado, para medições de longa duração, o método tende a gerar incertezas superestimadas em níveis que podem chegar a 70 % se a quantidade de canais usados no ajuste for pequena. O desempenho melhora sensivelmente quando são coletados espectros com mais canais. Além disso, o método gera estimativas de incerteza com maior variabilidade do que o método de integração direta.

O uso de resíduos é o método mais sofisticado e muito usado em tratamento de regiões complexas em espectros gama, onde diversos fotopicos podem se acumular, dificultando a determinação das áreas de interesse. Entretanto, o método tende a gerar incertezas subestimadas em níveis que chegam a 30 %, dependendo da quantidade de canais no espectro. A coleta de espectros com mais canais tende a gerar incertezas mais adequadas, porém ainda sujeitas a alguma subestimação. As discrepâncias podem ser minimizadas se for possível quantificar também a contribuição da incerteza associada ao modelo matemático usado no processo de regressão, ou seja, um cálculo expandido de resíduos. Entretanto, isso só é possível quando há mais do que uma medição disponível.

Nas aplicações de salvaguardas a realização de medições em campo enfrenta desafios grandes no que diz respeito à estimativa da incerteza, principalmente porque na grande maioria das vezes somente uma medição é realizada, e sob condições que podem variar enormemente: local, equipamento, operador, item ou amostra, radiação de fundo, temperatura, umidade, tempo de medição, etc. Nesses casos, os métodos discutidos e avaliados neste trabalho devem ser usados com cautela, pois podem gerar estimativas de incerteza equivocadas.

Alternativamente, outras fontes de informação podem ser usadas para estimativa da incerteza, como por exemplo, resultados históricos de medições (ZHAO, 2010). O tratamento estatístico desses dados gera estimativas de incerteza que podem ser usadas como referência para medições posteriores realizadas sob condições similares.

Finalmente, a partir do estudo realizado, são identificadas boas práticas que podem contribuir para obtenção de estimativas de incerteza mais confiáveis na medição do enriquecimento de urânio por espectrometria gama de alta resolução. São elas:

- Sempre que possível, uma única medição deve ser substituída por um grupo de medições com tempo de contagem menor em cada uma. Com isso, é possível estimar incertezas a partir do tratamento estatístico dos resultados obtidos.
- Se o tempo disponível é limitado e só é possível realizar uma medição, deve-se optar por métodos que gerem incertezas mais confiáveis, mesmo que estes não sejam os mais sofisticados. Por exemplo, o método de integração direta.
- A utilização de resultados históricos pode ser uma boa forma de se estimar incertezas para o caso de medidas individuais. Porém, esses dados devem ser

constantemente atualizados e adequadamente categorizados. Caso contrário, corre-se o risco de estimar incertezas muito diferentes da realidade.

- Embora fotopicos mais intensos favoreçam a estatística de contagem, os efeitos de correlação tendem a ser mais intensos. Isso pode dificultar a estimativa da incerteza associada à área do fotopico.
- A estimativa de incerteza no método de ajuste de uma curva Gaussiana por mínimos quadrados pode ser bastante sensível ao número total de canais nos espectros coletados. Ou seja, se esse método for utilizado, deve-se usar um ajuste mais alto no número de canais, mesmo que isso não represente ganho significativo no aspecto visual do espectro adquirido. O ajuste em 8K canais representou a melhor opção para o estudo realizado.
- O uso de resíduos tende a gerar subestimativas importantes de incerteza. Portanto, devem ser estudados mecanismos de compensação dessa limitação, como por exemplo, uso de um fator de abrangência conservativo para cálculo da incerteza expandida de medição.



## Capítulo 7

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACORDO BILATERAL, 1991, “Acordo entre a República Federativa do Brasil e a República Argentina para o uso exclusivamente pacífico da energia nuclear”, Guadalajara, México, [www.abacc.org.br](http://www.abacc.org.br).

ASTM Standard C1514-08, 2008, “Standard Test Method for Measurement of  $^{235}\text{U}$  Fraction Using Enrichment Meter Principle”, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008, DOI: 10.1520/C1514-08, [www.astm.org](http://www.astm.org).

CNEN Norma CNEN-NN-2.02, 1999, “Controle de Materiais Nucleares”, Comissão Nacional de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, RJ, 1999, [www.cnen.gov.br](http://www.cnen.gov.br).

DIAS, F. C., LUCENA, E. A., MCGINNIS, B. R., et al., “Verification of  $^{235}\text{U}$  Isotopic Abundance in Low Enriched  $\text{UF}_6$  Cylinders by Low Resolution Gamma Spectroscopy Technique”. *46<sup>th</sup> Annual Meeting of the Institute of Nuclear Materials Management*, 223, Phoenix, Arizona, USA, July 2005.

DIAS, F. C., GRUND, M. S., SMITH, et al., “Application of the MGAU Code for Measuring  $^{235}\text{U}$  Enrichment at the Brazilian Safeguards Laboratory”. *49<sup>th</sup> Annual Meeting of the Institute of Nuclear Materials Management*, 307, Nashville, Tennessee, USA, July 2008.

BEVINGTON, P. R., ROBINSON, D. K., 2003, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, 3 ed., McGraw-Hill, New York, USA.

BOWEN, W. M., BENNETT, C. A., *Statistical Methods for Nuclear Materials Management*, 1 ed., Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington, USA, US Nuclear Regulatory Commission, 1988.

BURR, T. L., SAMPSON, T. E., VO, D. T., 2005, "Statistical Evaluation of FRAM Gamma-Ray Isotopic Analysis Data", *Applied Radiation and Isotopes*, v. 62, pp. 931-940.

CANBERRA, 2005, "IMCA: A Dedicated Instrument for Uranium Enrichment Measurements in Safeguards Inspections", Canberra Industries Inc., Application Note, 2005, [www.canberra.com](http://www.canberra.com).

CARPENTER, B. S., GRAMLICH, J. W., GREENBERG, R. R., et al., "Uranium-235 Isotope Abundance Standard Reference Material for Gamma Spectrometry Measurements", NBS Special Publication 260-96, National Bureau of Standards, Gaithersburg, MD, USA, 1986.

CTBT, 1996, "Comprehensive Nuclear-Test-Ban Treaty", New York, EUA.

GUNNINK, R., NIDAY, J. B., 1971, *Computerized Quantitative Analysis by Gamma-Ray Spectrometry*, Report UCRL-51061, v. 1, Lawrence Livermore Laboratory, Livermore, California, EUA.

GUNNINK, R., 1978, *Computer Techniques for Analysis of Gamma-Ray Spectra*, Report UCRL-80297, Lawrence Livermore Laboratory, Livermore, California, EUA.

GUNNINK, R., 1990, *MGA: A Gamma-Ray Spectrum Analysis Code for Determining Plutonium Isotopic Abundances*, Report UCRL-LR-103220, v. 1, Lawrence Livermore National Laboratory, California, EUA.

GUNNINK, R., RUHTER, W., MILLER, P., et al., "MGAU: A New Analysis Code for Measuring U-235 Enrichments in Arbitrary Samples", *IAEA Symposium on International Safeguards*, Vienna, Austria, March 1994.

HELMER, R. G., LEE, M. A., 1980, "Analytical Functions for Fitting Peaks from Ge Semiconductor Detectors", *Nuclear Instruments and Methods*, v. 178, pp. 499-512.

IAEA - International Atomic Energy Agency, 1956, "IAEA Statute", [www.iaea.org](http://www.iaea.org).

IAEA - International Atomic Energy Agency, 2001, “IAEA Safeguards Glossary”, International Nuclear Verification Series No. 3, [www.iaea.org](http://www.iaea.org).

IAEA - International Atomic Energy Agency, 2011, “Safeguards Techniques and Equipment: 2011 Edition”, International Nuclear Verification Series No. 1 (Rev. 2), [www.iaea.org](http://www.iaea.org).

IAEA - International Atomic Energy Agency, 2013, “Library of Recommended Actinide Decay Data, 2011”, [www.iaea.org](http://www.iaea.org).

IAEA - International Atomic Energy Agency, 2015a, “IAEA Safeguards – Serving Nuclear Non-Proliferation”, disponível em <https://www.iaea.org/sites/default/files/safeguards2015.pdf>.

IAEA - International Atomic Energy Agency, 2015b, “Nuclear Power Reactors in the World”, [www.iaea.org](http://www.iaea.org).

INFCIRC/110, 1968, “Agreement between the International Atomic Energy Agency, the Government of the United States of America and the Government of the United States of Brazil for the Application of Safeguards”, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, [www.iaea.org](http://www.iaea.org).

INFCIRC/140, 1970, “Treaty on the Non-proliferation of Nuclear Weapons”, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, [www.iaea.org](http://www.iaea.org).

INFCIRC/153, 1972, “The Structure and Content of Agreements between the Agency and States Required in Connection with the Treaty on the Non-Proliferation of Nuclear Weapons”, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, [www.iaea.org](http://www.iaea.org).

INFCIRC/237, 1976, “Agreement of 26 February 1976 between the International Atomic Energy Agency, the Government of the Federative Republic of Brazil and the Government of the Federal Republic of Germany for the Application of Safeguards”, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, [www.iaea.org](http://www.iaea.org).

INFCIRC/435, 1994, “Agreement Between the Republic of Argentina and the Federative Republic of Brazil, the Brazilian-Argentine Agency for Accounting and Control of Nuclear Materials and the International Atomic Energy Agency for the Application of Safeguards”, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, [www.iaea.org](http://www.iaea.org).

JCGM 100:2008, “Evaluation of Measurement Data - Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement”, 1 ed., Geneva, Switzerland, 2008.

KNOLL, G. F., 2010, *Radiation Detection and Measurement*, 4 ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, USA.

KULL, L. A., GINAVEN, R. O., 1974, *Guidelines for Gamma-Ray Spectroscopy Measurements of  $^{235}\text{U}$  Enrichment*, Report BNL-50414, Brookhaven National Laboratory, Uptown, New York, EUA.

LAANEOTS, R., MATHIESEN, O., 2006, *An Introduction to Metrology*, 1 ed., Tut Press, Estonia.

MATUSSEK, P., 1985, *Accurate Determination of the  $^{235}\text{U}$  Isotope Abundance by Gamma Spectrometry: A User's Manual for the Certified Reference Material EC-NRM-171/NBS-SRM-969*. Report KfK 3752, Institut für Kernphysik, Karlsruhe, Federal Republic of Germany.

McGINNIS, B. R., et al., 2008, “Updated Status on Evaluation of Nondestructive Assay Isotopic Enrichment Measurement Systems under the USDOE/NNSA-ABACC Safeguards Cooperation Agreement”. *49<sup>th</sup> Annual Meeting of the Institute of Nuclear Materials Management*, Nashville, Tennessee, USA, July 2008.

McGINNIS, B. R., et al., 2009, *International Workshop on Gamma Spectrometry Analysis Codes for U and Pu Isotopes: Workshop Results and Next Steps*. ESARDA BULLETIN, no.43, Dezembro 2009, pp. 65-68.

NIELSEN, S. P., PÁLSSON, S. E., 1998, “An Intercomparison of Software for Processing Ge Gamma-ray Spectra”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, v. 416, pp. 415-425.

PARKER, J. L., REILLY, T. D., 1974, *Plutonium Isotopic Determination by Gamma-Ray Spectroscopy*. In: Report LA-5675-PR, Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, New Mexico, USA.

PARKER, J. L., “General Topics in Passive Gamma-Ray Assay”, In: Reilly, T.D., Ensslin, N., Smith Jr, H.A. (eds), *Passive Nondestructive Assay of Nuclear Materials*, 1 ed., chapter 5, Los Alamos, New Mexico, USA, US Nuclear Regulatory Commission, 1991.

REILLY, T. D., WALTON, R. B., PARKER, J. L., 1970, *The Enrichment Meter – A Simple Method for Measuring Isotopic Enrichment*. Report LA-4605-MS, Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, New Mexico, USA.

REILLY, T. D., et al., 1971, *Uranium Enrichment Measurements on UF<sub>6</sub> Product Cylinders*. In: Report LA-4794-MS, Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, New Mexico, USA, pp. 16-19.

SAMPSON, T. E., KELLEY, T. A., VO, D. T., 2003, *Application guide to gamma-ray isotopic analysis using the FRAM software*. Report LA-14018, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, New Mexico, USA.

SMITH JR, H. A., “The Measurement of Uranium Enrichment”, In: Reilly, T.D., Ensslin, N., Smith Jr, H.A. (eds), *Passive Nondestructive Assay of Nuclear Materials*, 1 ed., chapter 7, Los Alamos, New Mexico, USA, US Nuclear Regulatory Commission, 1991.

TECDOC-1011, 1998, *Intercomparison of Gamma Ray Analysis Software Packages*, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria.

TECDOC-1613, 2009, *Nuclear Fuel Cycle Information System*, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria.

TREATY OF TLATELOLCO, 1967, “Treaty for the Prohibition of Nuclear Weapons in Latin America and the Caribbean”, Cidade do México, México.

WEBER A.L. et al., 2014, “The Need to Support and Maintain Legacy Software: Ensuring Ongoing Support for the Isotopics Codes”, *IAEA Symposium on International Safeguards: Linking Strategy, Implementation and People*, Vienna, Austria, October 2014.

ZHAO K. et al., 2010, *International Target Values 2010 for Measurement Uncertainties in Safeguarding Nuclear Materials*, Report STR-368, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria.

# Anexo 1

## Expressões para cálculo dos coeficientes e respectivas variâncias e covariâncias de um polinômio de segundo grau resultante do ajuste por mínimos quadrados

Seja o polinômio de segunda ordem genérico dado por:

$$z_i = k_2 c_i^2 + k_1 c_i + k_0$$

O método dos mínimos quadrados minimiza a soma dos quadrados das diferenças entre os valores experimentalmente observados  $\bar{z}_i$  e os dados pela equação acima, nos  $i=1...N$  pontos usados no ajuste ( $N > 10$ ), ou seja:

$$R^2 = \sum_{i=1}^N (\bar{z}_i - z_i)^2 = \min$$

Os coeficientes do polinômio,  $k_2$ ,  $k_1$  e  $k_0$ , são obtidos através das expressões a seguir:

$$k_0 = \frac{\Delta_0}{\Delta}, \quad k_1 = \frac{\Delta_1}{\Delta}, \quad k_2 = \frac{\Delta_2}{\Delta}$$

onde os determinantes  $\Delta_0$ ,  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$  e  $\Delta$  são dados por:

$$\Delta_0 = \begin{vmatrix} \sum \bar{z}_i & \sum c_i & \sum c_i^2 \\ \sum c_i \bar{z}_i & \sum c_i^2 & \sum c_i^3 \\ \sum c_i^2 \bar{z}_i & \sum c_i^3 & \sum c_i^4 \end{vmatrix}$$

$$\Delta_1 = \begin{vmatrix} N & \sum \bar{z}_i & \sum c_i^2 \\ \sum c_i & \sum c_i \bar{z}_i & \sum c_i^3 \\ \sum c_i^2 & \sum c_i^2 \bar{z}_i & \sum c_i^4 \end{vmatrix}$$

$$\Delta_2 = \begin{vmatrix} N & \sum c_i & \sum \bar{z}_i \\ \sum c_i & \sum c_i^2 & \sum c_i \bar{z}_i \\ \sum c_i^2 & \sum c_i^3 & \sum c_i^2 \bar{z}_i \end{vmatrix}$$

$$\Delta_{\mathbb{Z}} = \begin{vmatrix} N & \sum c_i & \sum c_i^2 \\ \sum c_i & \sum c_i^2 & \sum c_i^3 \\ \sum c_i^2 & \sum c_i^3 & \sum c_i^4 \end{vmatrix}$$

As variâncias dos coeficientes do polinômio,  $u^2(k_2)$ ,  $u^2(k_1)$ ,  $u^2(k_0)$ , são obtidas através das expressões a seguir:

$$u^2(k_0) = \frac{\Delta_{00}}{\Delta} s_q^2, \quad u^2(k_1) = \frac{\Delta_{11}}{\Delta} s_q^2, \quad u^2(k_2) = \frac{\Delta_{22}}{\Delta} s_q^2$$

onde os determinantes  $\Delta_{00}$ ,  $\Delta_{11}$ ,  $\Delta_{22}$  e a quantidade  $s_q^2$  são dados por:

$$\Delta_{00\mathbb{Z}} = \begin{vmatrix} \sum c_i^2 & \sum c_i^3 \\ \sum c_i^3 & \sum c_i^4 \end{vmatrix}$$

$$\Delta_{11\mathbb{Z}} = \begin{vmatrix} N & \sum c_i^2 \\ \sum c_i^2 & \sum c_i^4 \end{vmatrix}$$

$$\Delta_{22\mathbb{Z}} = \begin{vmatrix} N & \sum c_i \\ \sum c_i & \sum c_i^3 \end{vmatrix}$$

$$s_q^2 = \frac{1}{N-3} \sum_{i=1}^N \left( k_2 c_i^2 + k_1 c_i + k_0 - \bar{z}_i \right)^2$$

As covariâncias entre os coeficientes do polinômio,  $u(k_2, k_1)$ ,  $u(k_2, k_0)$  e  $u(k_1, k_0)$ , são obtidas através das expressões a seguir:

$$u(k_0, k_1) = \frac{\Delta_{01}}{\Delta} s_q^2, \quad u(k_0, k_2) = \frac{\Delta_{02}}{\Delta} s_q^2, \quad u(k_1, k_2) = \frac{\Delta_{12}}{\Delta} s_q^2$$

onde os determinantes  $\Delta_{01}$ ,  $\Delta_{02}$  e  $\Delta_{12}$  são dados por:

$$\Delta_{01\mathbb{Z}} = - \begin{vmatrix} \sum c_i & \sum c_i^3 \\ \sum c_i^2 & \sum c_i^4 \end{vmatrix}$$

$$\Delta_{02\mathbb{Z}} = \begin{vmatrix} \sum c_i & \sum c_i^2 \\ \sum c_i^2 & \sum c_i^3 \end{vmatrix}$$



$$\Delta_{12} = - \begin{vmatrix} N & \sum c_i \\ \sum c_i^2 & \sum c_i^3 \end{vmatrix}$$

Todos os somatórios nos termos de todos os determinantes são em  $i=1...N$ .

As mesmas expressões podem ser usadas para realizar o ajuste de mínimos quadrados com pesos  $w_i^2$  diferentes em cada ponto experimental, ou seja:

$$R^2 = \sum_{i=1}^N w_i^2 (\bar{z}_i - z_i)^2 = \min$$

Nesse caso, basta inserir os pesos  $w_i^2$  multiplicando todos os termos dos somatórios em todos os determinantes. Os termos que são iguais a  $N$  passam a ser  $\sum w_i^2$  e a grandeza  $s_q^2$  passa a ter a seguinte forma:

$$s_q^2 = \frac{1}{N-3} \sum_{i=1}^N w_i^2 (k_2 c_i^2 + k_1 c_i + k_0 - \bar{z}_i)^2$$

## Certificado de Calibração do conjunto de materiais de referência SRM-969

U.S. Department of Commerce  
Malcolm Baldrige  
Secretary

National Bureau of Standards  
Ernest Ambler, Director

### National Bureau of Standards

### Certificate

### Standard Reference Material 969 Uranium Isotopic Standard Reference Material for Gamma Spectrometry Measurements

(In Cooperation with the Commission of the European  
Communities, Central Bureau for Nuclear Measurements, Geel,  
Belgium, and the U.S. Department of Energy, New Brunswick  
Laboratory, Argonne, Illinois.)

This Standard Reference Material (SRM) is intended for use in the calibration and evaluation of gamma-ray counting procedures for the nondestructive determination of the  $^{235}\text{U}/\text{U}$  isotope abundance in uranium bulk materials. SRM 969 consists of a set of five different  $\text{U}_3\text{O}_8$  powders, with nominal  $^{235}\text{U}$  abundances of 0.31, 0.71, 1.94, 2.95, and 4.46 mass percent, encased in aluminum cans that have been manufactured to rigid specifications (See attached specifications) and thoroughly tested. In addition an empty can is provided for use when measuring uranium materials of unknown  $^{235}\text{U}$  abundances. SRM 969 was prepared as a set to permit measurement of materials containing uranium by using the theoretically expected linear relationship between  $^{235}\text{U}$  abundance and the counting rate of the 185.7 keV gamma-ray of  $^{235}\text{U}$ . Each SRM subunit is made up of 200 g. of  $\text{U}_3\text{O}_8$  powder. Since SRM 969 consists of 5 different containers, and each is unique in dimensions, the attached data sheets should be used with the specified container number. Individual data sheets are provided for each set along with the certificate.

The certified  $^{235}\text{U}/\text{U}$  isotope abundances are shown in Table 1. The isotope abundances for  $^{234}\text{U}/\text{U}$ ,  $^{236}\text{U}/\text{U}$ , and  $^{238}\text{U}/\text{U}$  are given in Table 2.

Table 1  
Certified  $^{235}\text{U}/\text{U}$  Abundances in SRM 969

Material ID	031	071	194	295	446
Atom Percent	0.3206 $\pm 0.0002$	0.7209 $\pm 0.0005$	1.9664 $\pm 0.0014$	2.9857 $\pm 0.0021$	4.5168 $\pm 0.0032$
Mass Percent	0.3166 $\pm 0.0002$	0.7119 $\pm 0.0005$	1.9420 $\pm 0.0014$	2.9492 $\pm 0.0021$	4.4623 $\pm 0.0032$

#### Statement of Uncertainty

The overall uncertainty of the  $^{235}\text{U}/\text{U}$  abundance of each individual reference sample was estimated by combining the different uncertainty components from the mass spectrometry measurements and the  $^{235}\text{U}/\text{U}$  homogeneity. The resulting values were conservatively enlarged to 0.07% to include other possible measurement errors.

**Isotope Certification:** The uranium isotopic abundances were determined by thermal ionization mass spectrometry (THIMS) at the National Bureau of Standards (NBS) and by uranium hexafluoride mass spectrometry ( $\text{UF}_6$  MS) and THIMS at the Central Bureau of Nuclear Measurements (CBNM). These measurements were corrected for mass discrimination effects relative to NBS uranium isotopic SRMs or synthetic isotope mixtures.

**Additional measurements supporting the certification** were made by the U.S. Department of Energy, New Brunswick Laboratory (NBL), using THIMS and by NBS using gamma spectrometry (see summary of the final results in Table 3).

**Measurements by Gamma Spectrometry:** The isotope abundance measurements and verification by gamma spectrometry were performed at NBS and CBNM utilizing the 185.7 keV gamma-ray of  $^{235}\text{U}$ . All measurements were made using a high-resolution germanium detector. The heterogeneity of the  $^{235}\text{U}/\text{U}$  in each SRM subunit is  $\leq 0.05\%$  relative.

June 27, 1985  
Gaithersburg, MD 20899

Stanley D. Rasberry, Chief  
Office of Standard Reference Materials

(over)

Table 2.  $^{234}\text{U}/\text{U}$ ,  $^{236}\text{U}/\text{U}$  and  $^{238}\text{U}/\text{U}$ ,  
Abundances in SRM 969

Material	Uranium Isotopes		
	$^{234}\text{U}/\text{U}$	$^{236}\text{U}/\text{U}$	$^{238}\text{U}/\text{U}$
031 atom	0.0020	0.0147	99.6527
2s	$\pm 0.0002$	$\pm 0.0003$	$\pm 0.0004$
mass	0.0020	0.0146	99.6668
071 atom	0.0053	<0.00002	99.2738
2s	$\pm 0.0002$		$\pm 0.0004$
mass	0.0052	<0.00002	99.2828
194 atom	0.0174	0.0003	98.0159
2s	$\pm 0.0002$	$\pm 0.0001$	$\pm 0.0018$
mass	0.0171	0.0003	98.0406
295 atom	0.0284	0.0033	96.9826
2s	$\pm 0.0004$	$\pm 0.0002$	$\pm 0.0029$
mass	0.0279	0.0033	97.0196
446 atom	0.0365	0.0069	95.4398
2s	$\pm 0.0003$	$\pm 0.0002$	$\pm 0.0032$
mass	0.0359	0.0068	95.4950

Measurements leading to the development and certification of this SRM were made at NBS in the Inorganic Analytical Research Division by B.S. Carpenter, J.W. Gramlich, R.R. Greenberg, and L.A. Machlan; at CBNM by E. Bouwmeester, R. Damen, P. De Bièvre, W. De Bolle, H.L. Eschbach, R. Eyckens, M. Gallet, W. Lycke, H. Meyer, G. Müschenborn, W. Nagel, F. Quik, and J. Van Audenhove; at U.S. Department of Energy New Brunswick Laboratory (NBL), by V.E. Connolly and A.C. Zook in the Safeguards Assessment and Reference Materials Branch.

The sampling plan used for the certification measurements was developed by W. Liggett, NBS Center for Applied Mathematics. The statistical assessment of the data used for the certification of this SRM was performed by R. Werz, CBNM.

The overall scope and coordination of the technical measurements leading to certification were performed by B.S. Carpenter, NBS, and P. De Bièvre, CBNM.

The technical and support aspects concerning the preparation, certification, and issuance of this Standard Reference Material were coordinated through the Office of Standard Reference Materials by T.E. Gills.

## Supplemental Information

### Description of SRM 969

The uranium oxides used for this SRM are from the same lots of material used and jointly certified by CBNM and NBS to produce this SRM and the Certified Nuclear Reference Material (EC NRM 171) for the Commission of European Communities.

For unique identification and for checking the integrity of the subunit, the plugs used for sealing the cans are equipped with ultrasonic seals, each having a unique ultrasonic spectrum.

Parameters that are of special interest for abundance measurements by gamma spectrometry are summarized below:

#### Chemical Purity of the $U_3O_8$

Material:	$U_3O_8$ powder
Total impurities:	$<0.05$ mass% of $U_3O_8$ content
Moisture content:	$<0.3$ mass% of $U_3O_8$ content

#### Uranium Minor Isotopes (that could interfere with gamma spectrometry measurements)

(Note: Data is presented as a ratio of the minor isotope gamma-ray line intensity to  $^{235}U$  gamma-ray line intensity)

Material ID	$^{232}U/^{235}U$	$^{233}U/^{235}U$	$(^{237}U + ^{237}Np)/^{235}U$	Chemical Separation Date
031	$8 \times 10^{-10}$	$<5 \times 10^{-5}$	$<3 \times 10^{-6}$	1977
071	$<0.3 \times 10^{-10}$	$<5 \times 10^{-5}$	$<3 \times 10^{-6}$	1977
194	$0.3 \times 10^{-10}$	$<5 \times 10^{-5}$	$<3.10^{-6}$	1977
295	$0.1 \times 10^{-10}$	$<5 \times 10^{-5}$	$<3 \times 10^{-6}$	1977
446	$1 \times 10^{-10}$	$<5 \times 10^{-5}$	$<3 \times 10^{-6}$	1979

#### $U_3O_8$ Filling Information

Material ID	Mass (g)	Filling Height (mm)	Diameter (mm)	$U_3O_8$ Density ( $g/cm^3$ )
031	$200.1 \pm 0.2$	$20.8 \pm 0.5$	70.00	$5.2 \pm 0.3$
071	$200.1 \pm 0.2$	$20.8 \pm 0.5$	70.00	$5.2 \pm 0.3$
194	$200.1 \pm 0.2$	$20.8 \pm 0.5$	70.00	$5.2 \pm 0.3$
295	$200.1 \pm 0.2$	$20.8 \pm 0.5$	70.00	$5.2 \pm 0.3$
446	$200.1 \pm 0.2$	$15.8 \pm 0.5$	70.00	$5.2 \pm 0.3$



#### Container Material Characteristics and Specifications

Container Material: Aluminum type 6061 (ASTM-GS T6)  
(All containers manufactured from the same base material)

Constituent Elements:	Mg 0.8 - 1.2	Zn $\leq 0.25$	U $\leq 0.00025$
(in Base Material, Wt.%)	Si 0.4 - 0.8	Ti $\leq 0.15$	Mn $\leq 0.15$
	Cu 0.15 - 0.4	Fe $\leq 0.7$	
	Cr 0.04 - 0.35	Total other Elements $< 0.15$	

Container dimensions: See attached specifications

#### Use of SRM 969

Ideally, physical materials used for the evaluation of nondestructive measurements should be representative of the unknown samples with respect to all parameters that influence the measurement. One of the most crucial factors in gamma spectrometry is the strong attenuation of the gamma ray in the sample material itself and in the sample container. This attenuation is generally influenced by parameters such as sample size, shape, material density, and matrix composition. In addition, characteristics such as container material, wall thicknesses and container size can also influence attenuation.

SRM 969 is ideally suited for use with  $U_3O_8$  materials contained in aluminum cans with 2mm bottom wall thickness. To be useful in the calibration of assay systems using other types of uranium samples, correction factors are needed. These factors are intended to normalize the gamma-ray response with respect to differences in both the matrix composition and the container. Typical correction factors are given in a special user's manual (Report KfK 3752(1984)) that has been prepared to facilitate the correct use of SRM 969 and EC NRM 171. Note: The attenuation correction factors given are based on theoretical values for photon cross sections. They represent a possible source of systematic error for those cases where the required corrections are large. Therefore, the correction given and the range of application should be experimentally validated to eliminate possible systematic errors from the gamma spectrometry abundance measurements.

Because the enrichment meter principle is based on the assumption that a sample is "quasi-infinitely thick" for the 185.7 keV gamma ray, the application of the method is inherently restricted to relatively large samples. About 200 g of unknown material is required when standard containers, with 7cm diameter, are used. For many applications it may be desirable to have reference samples that both physically and chemically differ from SRM 969. These reference samples can be calibrated against SRM 969.

#### Notice and Warnings

**Container:** The aluminum cans for SRM 969 have numbers engraved in the cylindrical wall. The numbering system on each can reflects the nominal isotope abundance of  $^{235}\text{U}$  in mass percent and a sequence number. The cans within a set should have the same sequence number.

SRM 969 should be handled with great care to avoid any damage or deformation to the bottoms of the cans, since the bottoms serve as a window for the emitted gamma radiation. A special transport and storage case is supplied with this SRM.

**Identification:** A unique tamperproof system, making use of an ultrasonic "fingerprint" identification device, has been placed into the plug of each can.

#### Documentation

An NBS Special Publication, 260-96, and a European Commission Publication COM 4153, have been issued describing the preparation and characterization of this SRM, and should be used in conjunction with SRM 969/EC NRM 171. An additional User's Guide has been prepared and published as report KfK 3752.

#### Storage

The SRM subunits should be stored above  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  and below  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Table 3.** Summary of  $^{235}\text{U}/\text{U}$  Isotope Abundance Measurements, in atom percent with 2s uncertainties, by Method and Laboratory

<u>Material ID</u> <u>Laboratory/Method</u>	<u>031</u>	<u>071</u>	<u>194</u>	<u>295</u>	<u>446</u>
CBNM-UF6	0.32049 $\pm 0.00016$	0.72096 $\pm 0.00017$	1.96575 $\pm 0.00037$	2.98432 $\pm 0.00048$	4.51668 $\pm 0.00075$
CBNM-THIMS	0.32061 $\pm 0.00047$	0.72119 $\pm 0.00098$	1.9675 $\pm 0.0017$	2.9875 $\pm 0.0039$	4.5201 $\pm 0.0052$
NBS-THIMS	0.32076 $\pm 0.00052$	0.72069 $\pm 0.00068$	1.9664 $\pm 0.0017$	2.9869 $\pm 0.0022$	4.5138 $\pm 0.0033$
NBL-THIMS	0.3203 $\pm 0.0007$	0.7207 $\pm 0.0007$	1.9657 $\pm 0.0015$	2.9843 $\pm 0.0039$	4.5162 $\pm 0.0039$
NBS-Gamma	0.32053 $\pm 0.00026$	0.72081 $\pm 0.00058$	1.9660 $\pm 0.0016$	2.9830 $\pm 0.0024$	4.5158 $\pm 0.0036$